

Untersuchung der Vibrationsrelaxation
an Äthylen
mit einem Optischen Parametrischen Oszillator

Dissertation

der Fakultät für Physik

der Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt von

Thomas Rüegg

aus Basel / Schweiz

München, den 12. Juni 1979

Untersuchung der Vibrationsrelaxation
an Äthylen
mit einem Optischen Parametrischen Oszillator

Dissertation

der Fakultät für Physik
der Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt von

Thomas Rüegg

aus Basel / Schweiz

München, den 12. Juni 1979



1. Gutachter: Prof. Dr. H. Walther

2. Gutachter: Prof. Dr. R. Sizmann

Tag der mündlichen Prüfung: 19. Nov. 1979

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Zusammenfassung	1
I. Einführung	3
II. Theorie der Vibrationsrelaxation	6
III. Experimentelle Methoden zur Untersuchung der Vibrationsrelaxation	10
1. Akustische Messungen	10
2. Stossrohrtechnik	11
3. Anwendung des Lasers in Relaxations- messungen	12
IV. Moleküleigenschaften von Äthylen	17
V. Experimenteller Aufbau	22
1. Der Optische Parametrische Oszillator	23
2. Die Fluoreszenzzellen	28
3. Kontrolle der Laserabsorption	32
4. Fluoreszenzdetektion und Signalmittelung	33
VI. Die Messungen und ihre Auswertung	42
1. Messungen der ν_7 -Fluoreszenz	43
2. Messungen der ν_{12} -Fluoreszenz	47
3. Auswertung	49
VII. Messergebnisse	58
1. ν_7 -Fluoreszenz	58
a. V-V-Besetzungsraten	58
b. V-T/R-Entleerungsraten	62
c. Die Zeitkonstanten des Diffusionsbeitrages	65
2. ν_{12} -Fluoreszenz	66
a. V-V-Besetzungsraten	66
b. V-V-Entleerungsraten	67
VIII. Diskussion der Äthylenrelaxation	69
1. V-V-Relaxation	69
2. V-T/R-Relaxation und Wärmediffusion	76
3. Schlussfolgerung	78
IX. Literaturverzeichnis	79

Digitized by the Internet Archive
in 2026

Zusammenfassung

Mit der Methode der laserinduzierten Fluoreszenz wurde die Vibrationsrelaxation in Äthylenmolekülen untersucht. Eine der energiereichsten Grundschrwingungen des Moleküls, die CH-Streckschwingung ν_{11} bei 2989 cm^{-1} , wurde durch die Laserpulse eines abstimmbaren Optischen Parametrischen Oszillators angeregt, und die Energieübertragung auf die Grundschrwingungen ν_{12} bei 1444 cm^{-1} und ν_7 bei 949 cm^{-1} wurde durch eine Fluoreszenzmessung nachgewiesen.

Für die Aktivierung der ν_7 -Schwingung in Abhängigkeit des Äthylenruckes wurde folgende Relaxationsrate gemessen: $(267 \pm 27) \cdot 10^3\text{ s}^{-1}\text{Torr}^{-1}$; für die ν_7 -Aktivierung in Abhängigkeit des Edelgaspartialdruckes von Helium-, Neon-, Argon-, Krypton- und Xenonbeimischungen wurden Relaxationsraten zwischen $(13.8 \pm 2.7) \cdot 10^3\text{ s}^{-1}\text{Torr}^{-1}$ und $(41.3 \pm 6.2) \cdot 10^3\text{ s}^{-1}\text{Torr}^{-1}$ gefunden. Für die Äthylenruckabhängigkeit der ν_{12} -Aktivierungsrate wurde ein unterer Grenzwert von $926 \cdot 10^3\text{ s}^{-1}\text{Torr}^{-1}$ bestimmt, während die ν_{12} -Desaktivierungsrate $(147 \pm 15) \cdot 10^3\text{ s}^{-1}\text{Torr}^{-1}$ ergab.

Mit Hilfe der gemessenen Raten kann das Relaxationsverhalten von Äthylen bei einer Laseranregung der ν_{11} -Schwingung angegeben werden. Danach besteht der erste Relaxationsschritt aus Stossprozessen, die die Energie der ν_{11} -Schwingung auf andere Schwingungszustände übertragen, deren Energiesumme der ν_{11} -Energie bis auf ca. 50 cm^{-1} entspricht. Diese quasiresonanten Prozesse, die im Mittel weniger als 15 Stösse benötigen, führen zur Besetzung vor allem der mittleren Vibrationsniveaus. Der zweite Schritt führt dann in 50 bis 100 Stössen zur Equilibrierung dieser Vibrationsniveaus. Nach dem Abschluss der V-V-Relaxationsprozesse stellt im dritten Schritt die V-T/R-Relaxation das Gleichgewicht zwischen den Freiheitsgraden der Vibration einerseits und jenen

der Translation und der Rotation andererseits wieder her. Im Hinblick auf laserinduzierte chemische Reaktionen zeigen die Messungen, dass nur bei Verwendung der untersten Vibrationsniveaus eine Chance besteht, laserinduzierte Prozesse zu beobachten, da nur dort die Relaxation so langsam ist, dass eine Reaktion mit einem anderen Partner vor der Relaxation des Moleküls stattfinden kann.

I. Einführung

Moleküle in der Gasphase sind einer ständigen Wechselwirkung durch Stösse unterworfen. Hierdurch werden Übergänge in andere Quantenzustände der Vibration und der Rotation bewirkt. Diese stossinduzierten Übergänge halten die Besetzung gemäss der Boltzmannstatistik aufrecht oder stellen diese Verteilung erst her, wenn am Anfang aus irgendeinem Grunde ein Zustand über- oder unterbesetzt war. Vibrationsrelaxation nennt man den Vorgang, bei dem eine Über- oder Unterbesetzung der Vibrationszustände durch Stösse ins thermische Gleichgewicht gebracht wird. Messungen der Vibrationsrelaxation wurden schon seit etwa 1950 an vielen Molekülen durchgeführt. Dabei wurde vor allem die Dispersion und die Absorption von Ultraschall und die Stossrohrtechnik angewandt, um die Relaxation zwischen Vibration und Translation zu untersuchen. Einen guten Überblick über dieses Gebiet vermittelt eine Sammlung von Beiträgen, die von Burnett und North /1/ herausgegeben wurde.

Vor einiger Zeit fand jedoch das Gebiet der Vibrationsrelaxation neues Interesse, als der Einsatz von Infrarotlasern neue Möglichkeiten in der Chemie und in der Isotopentrennung eröffnete /2/. Bei Experimenten, in denen man mit Laserstrahlung bestimmte Molekülvibrationen anregte, um die chemische Reaktivität dieser Moleküle zu beeinflussen, wurde die Frage bedeutungsvoll, durch welche Prozesse die Moleküle die absorbierte Energie wieder verlieren. Den wichtigsten Beitrag hierzu stellt die Vibrationsrelaxation dar, die dafür sorgt, dass Überbesetzungen in einzelnen Molekülvibrationen durch Stösse zwischen den Molekülen soweit abgebaut werden, bis eine Boltzmannverteilung der Schwingungsbesetzungen wieder hergestellt ist. Es wurde deshalb untersucht, durch welche Relaxationsprozesse und mit welchen Relaxationszeiten schwingungsangeregte Moleküle ihre Energie an andere Schwingungen, an die Translations- und an die Rotationsfreiheitsgrade abgeben.

Die Kenntnis der Energieübertragungen im Molekül erlaubt es, die experimentellen Bedingungen so zu setzen, dass die gespeicherte Energie nicht durch die Vibrationsrelaxation abgeführt wird, bevor die gewünschten chemischen Reaktionsschritte erfolgt sind. Diese Fragen sind im Zusammenhang mit der eventuellen Auslösung von chemischen Reaktionen durch Laser /3/ von grossem Interesse; ferner spielen sie bei isotopenselektiver Anregung mit nachfolgender chemischer Reaktion zur Laserisotopentrennung /4/ eine Rolle. Untersuchungen der Vibrationsrelaxation sind auch wichtig zum Verständnis der Kinetik chemischer Prozesse und zum Einblick in Relaxationsvorgänge bei chemischen Lasern sowie bei Moleküllasern, die durch Entladungen angeregt werden.

Der tatsächliche Verlauf der Relaxationsprozesse wird durch die Energie der Schwingungsanregung und durch die Vibrationseigenschaften des Moleküls bestimmt. Moleküle mit wenigen Grundschwingungen, die grosse Energiedifferenzen aufweisen, relaxieren zuerst bevorzugt in die Leiter der Obertöne, die die angeregte Schwingung enthält /5/. Anschliessend werden andere Normalschwingungen und deren Obertöne durch Stösse angeregt /6/. Diese Energieübertragungen zwischen Vibrationen werden als V-V-Relaxation bezeichnet. Meist nach der V-V-Relaxation tritt bei schwingungsangeregten Molekülen der Relaxationsübergang in den Grundzustand ein, wobei die Vibrationsenergie in Translations- und Rotationsenergie umgesetzt wird. Dies wird V-T/R-Relaxation genannt. Der Relaxationsausgleich zwischen den Rotationszuständen im selben Schwingungszustand ist wegen der geringen Energiedifferenzen sehr schnell, so dass sich die Rotationsbesetzungen schon während der V-V-Relaxation der Translationstemperatur anpassen.

In der vorliegenden Arbeit wurden die Relaxationsprozesse im Äthylenmolekül untersucht, das mit seinen zwölf Normalschwingungen eine komplizierte Struktur aufweist. Trotz

der komplizierten Struktur liegen jedoch die Energieniveaus der Vibrationszustände nicht so dicht, dass eine statistische Betrachtungsweise der Relaxation möglich wäre. Daher liess sich auf dieser Basis keine Voraussage treffen, auf welche Weise die Anregung einer energiereichen Grundschiwingung durch die Vibrationsrelaxation auf den gesamten Energiebereich des Moleküls übertragen wird.

II. Theorie der Vibrationsrelaxation

Der Austausch von Schwingungsquanten zwischen Molekülen und die Umwandlung der Quanten in molekulare Translations- und Rotationsenergie geschieht durch Stösse. Für die Beschreibung von Molekülstössen wird im allgemeinen ein intermolekulares Potential genommen, das aus einem stark repulsiven Teil (Abstossung durch die Elektronenorbitale) mit kurzer Reichweite und aus einem schwach anziehenden Teil (Van der Waals-Kräfte) mit grosser Reichweite besteht. Als Beispiel sei das Lennard-Jones-Potential aufgeführt, das ein Minimum mit der Potentialtiefe ε besitzt:

$$V(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right].$$

Ein Stosspotential für polare Moleküle mit starken Dipolmomenten enthält noch einen dritten winkelabhängigen Term, der die elektrostatische, weitreichende Wechselwirkung zwischen orientierten Dipolen beschreibt.

Die quantenmechanische SSH-Theorie, die von Schwartz, Slawsky und Herzfeld entwickelt und von Tanczos weitergeführt wurde /7/, behandelt den inelastischen Stoss als Streuprozess, bei dem ein Strom von Molekülen auf ein einzelnes, stationäres Molekül fällt. Um analytische Lösungen dieses Problems zu erhalten, muss jedoch das oben beschriebene Streupotential durch ein einfacheres approximiert werden: $V(r) = U \cdot \exp(-\alpha r) - \varepsilon$. Unter der Voraussetzung, dass die Energiedifferenz der Schwingungszustände vor und nach dem Stoss (ΔE) weniger als 50 cm^{-1} beträgt (quasiresonante Stösse), konnte die Wahrscheinlichkeit dafür angegeben werden, dass bei einem Stoss die Vibration a ihren Quantenzustand i in j und gleichzeitig die Vibration b ihren Zustand k in l ändert:

$$P_{k \rightarrow l(b)}^{i \rightarrow j(a)} = P_0(a) \cdot P_0(b) \cdot [V^{i \rightarrow j(a)} \cdot V^{k \rightarrow l(b)}]^2 \cdot \frac{64\pi^2 \mu kT}{\alpha^2 \cdot h^2} \cdot \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right),$$

$$\Delta E \leq 50 \text{ cm}^{-1}.$$

Diese Formel besteht aus drei Gruppen von Faktoren, nämlich aus den Geometriefaktoren, aus den Matrixelementen und aus den Translationsfaktoren. Die Geometriefaktoren $P_0(a)$ und $P_0(b)$ berücksichtigen die Tatsache, dass die Moleküle und ihre Vibrationen nicht zentralsymmetrisch sind.

Die quadrierten Matrixelemente $[V^{i-j(a)}]^2$, $[V^{k-l(b)}]^2$, die den Quantenübergang unter dem Einfluss des Stosspotentials beschreiben, sind für Einquantensprünge indirekt zur Vibrationsfrequenz und direkt zum 'Breathing Sphere'-Parameter proportional, der die kartesische Verschiebungslänge der einzelnen Atome während der Grundschiwingung angibt.

Das bedeutet, dass die Wahrscheinlichkeit mit höherer Frequenz abnimmt, und dass sie für Moleküle mit leichten Atomen, die grosse Schwingungsamplituden besitzen, zunimmt. Für zwei- und mehrfache Quantensprünge nimmt sie im Vergleich zu einfachen Quantensprüngen stark ab, weil dann die mit der Quantenänderungszahl potenzierte Frequenz in das Matrixelement eingeht.

Die restlichen beiden Translationsfaktoren beschreiben das Zusammenwirken der kinetischen Energie mit dem repulsiven und dem attraktiven Potentialteil (μ ist die reduzierte Masse der Stosspartner, α und ϵ sind Potentialparameter). Diese Faktoren bestimmen die Temperaturabhängigkeit, die eine positive aber auch eine negative Tendenz haben kann, wenn die attraktiven Kräfte zwischen den Molekülen stark sind.

Es existiert auch eine analytische Lösung des Problems für den Fall, dass ΔE mehr als 200 cm^{-1} beträgt. Sie unterscheidet sich von der obigen Formel in den Translationsfaktoren, die dann auch von der Grösse ΔE abhängen.

Die SSH-Theorie besitzt zwei Mängel: erstens ist wegen der Approximation der attraktive Teil des Potentials nicht genügend berücksichtigt und zweitens geht die Tatsache nicht ein, dass bei einem Stoss auch Änderungen des Rotationszustandes vorkommen können. Jedoch gibt diese Theorie den allgemeinen Trend wieder, dass die Wahrscheinlichkeiten mit abnehmender Energiedifferenz ΔE zunehmen, und dass Stossprozesse mit $\Delta E \leq 50 \text{ cm}^{-1}$ als resonant zu betrachten sind und die grössten Übergangswahrscheinlichkeiten besitzen.

Über die Vibrationsrelaxation in Äthylen gibt es zur Zeit keine theoretischen Arbeiten, die einen Vergleich der experimentell gefundenen V-V-Relaxationsraten mit berechneten Relaxationswahrscheinlichkeiten gestatten würden. Dazu wären auch von der experimentellen Seite her grosse Schwierigkeiten zu überwinden, weil nur solche Raten für einen Vergleich in Frage kämen, die einem einzelnen Übergang zwischen zwei definierten Vibrationszuständen zugeordnet werden können.

Aus der oben definierten Übergangswahrscheinlichkeit pro Stoss geht hervor, dass die Relaxationsrate zur Anzahl gaskinetischer Stösse pro Zeiteinheit (Z_0) proportional ist (vergl. S. 4 in /8/):

$$Z_0 = 4 n \sigma^2 \cdot (\pi kT/m)^{1/2},$$

n: Teilchendichte,
 σ : Stossquerschnitt,
m: Molekülmasse.

Da die Stossfrequenz Z_0 zur Teilchendichte proportional ist, wird die Relaxationsrate zum Gasdruck proportional. Daher werden die Messungen der Vibrationsrelaxation für verschiedene Äthylendrucke durchgeführt, um die Druckabhängigkeit der Relaxation zu bestimmen. Ebenfalls soll der Einfluss von Stössen mit Edelgasatomen untersucht werden. Dazu wird zu Äthylen bei festem Druck ein Edelgas bei verschiedenen Drucken hinzugefügt, um die

Druckabhängigkeit der Relaxation bei Edelgasstössen zu erhalten. Die Relaxationswahrscheinlichkeit P pro Stoss erhält man dann aus den gemessenen Relaxationsraten a nach:

$$P = a / Z_0.$$

Der reziproke Wert von P heisst Stosszahl und ist druckunabhängig. Die Stosszahl gibt an, nach wievielen gas-kinetischen Stössen im Mittel der gemessene Relaxationsvorgang stattfindet. Bei Edelgasen werden die Relaxationsraten durch die Stossfrequenz der Äthylen-Edelgas-Stösse dividiert, die ein wenig von jener der Äthylen-Äthylen-Stösse abweicht. Angaben zu Äthylenstossfrequenzen befinden sich in /22/.

III. Experimentelle Methoden zur Untersuchung der Vibrationsrelaxation

Es sind eine Reihe von Methoden entwickelt worden, die es erlauben, die Vibrationsrelaxation in der Gasphase zu studieren. Das Messprinzip besteht immer darin, dass das thermische Gleichgewicht gestört wird, indem man die kinetische Energie der Moleküle oder die Besetzung der Schwingungszustände verändert. Die darauffolgende Rückkehr des Systems ins Gleichgewicht wird experimentell beobachtet und gibt Aufschluss über die Energierelaxation. Jedoch ist der Anwendungsbereich der verschiedenen Methoden jeweils nur auf bestimmte Fragestellungen und Moleküle beschränkt; es gibt keine Messmethode, die universell einsetzbar wäre (vergl. Lambert /8/).

1. Akustische Messungen

Die Absorption und die Dispersion von Ultraschallwellen eignet sich zur Untersuchung der V-T-Relaxation. Eine Schallwelle ruft in einem Gas eine periodische Temperaturänderung hervor, die durch die Relaxation auf die inneren Freiheitsgrade der Moleküle übertragen wird. Im Frequenzbereich, wo die Schallperiode so kurz wie die V-T-Relaxationszeit wird, erfolgt ein Nachhinken der Schwingungsanregung und ein unvollständiger Relaxationsausgleich, so dass die effektive Wärmekapazität kleiner und die Schallgeschwindigkeit grösser wird. Die Dispersion der Schallgeschwindigkeit ist von einer Schallabsorption begleitet, da bei dem phasenverschobenen, periodischen Prozess Energie dissipiert wird. Bei einer Ultraschallmessung kann man deshalb aus dem Zentrum der Dispersionszone oder aus der Frequenz des Absorptionsmaximums die Zeitkonstante der V-T-Relaxation berechnen. Da die Höhe des Maximums von der Wärmekapazität der relaxierenden Vibrationen abhängt, eignen sich besonders Moleküle mit grosser

Vibrationswärmekapazität, d.h. die unterste Schwingung sollte unterhalb 1000 cm^{-1} liegen.

Die experimentelle Apparatur für Dispersionsmessungen besteht aus einem akustischen Interferometer, in dem ein Schwingquartz Schallwellen erzeugt, die von einem verschiebbaren Reflektor reflektiert werden. Beim Verschieben des Reflektors entstehen in bestimmten Stellungen, die sich um halbe Schallwellenlängen unterscheiden, stehende Wellen, die durch einen erniedrigten Leistungsverbrauch des Quarzes angezeigt werden. Wenn der Reflektor durch einen weiteren Quartz ersetzt wird, eignet sich die Apparatur zur Messung der Schallabsorption.

Durch solche akustische Messungen wurde bisher ein grosser Teil der V-T-Relaxationszeiten (messbarer Bereich ca. von 1 ns bis $1\text{ }\mu\text{s}$) bestimmt, z.B. für Methan und seine deutierten Derivate /9/. Da Quarze nur bei Temperaturen unterhalb ca. 400° C arbeiten, wurden vor allem mehratomige Moleküle gemessen. Zweiatomige Moleküle besitzen meist energiereiche Vibrationen, die in diesem Temperaturbereich nicht aktiviert sind.

2. Stossrohrtechnik

Eine Stosswelle, die ein Gas durchläuft, erzeugt hinter der Wellenfront eine plötzliche Anhebung der Translations- und der Rotationstemperatur auf einige Tausend Grad Kelvin. Nach der Erhöhung der kinetischen Energie werden durch die V-T-Relaxation auch die Molekülvibrationen angeregt, was ein Absinken der messbaren Translationstemperatur bewirkt. Stosswellen werden in einem Gasrohr erzeugt, in dem eine dünne Membran das Rohr in zwei Abschnitte trennt. In den kürzeren wird das Treibergas eingefüllt, bis die Membran bei einem bestimmten Überdruck zerreisst. Das Treibergas strömt mit hoher Geschwindigkeit in den anderen Rohrabschnitt, wo sich das Messgas bei einem tieferen Druck befindet, und

löst dadurch eine Stosswelle aus, die sich schneller ausbreitet als die Kontaktstelle zwischen den zwei Gasen. Die Geschwindigkeit der Temperaturabnahme nach dem Durchgang der Stossfront kann durch eine Dichtemessung mit Hilfe der optischen Interferometrie oder der Laser-Schlieren-Technik bestimmt werden.

Die Stossrohrtechnik lässt sich zur Messung der V-T-Relaxation bei hohen Temperaturen (bis ca. 7000 Grad Kelvin) und für längere Relaxationszeiten (ca. $1\text{ }\mu\text{s}$ bis 1 ms) anwenden. Daher eignet sie sich besonders für zweiatomige Moleküle, die hohe Temperaturen erfordern. Der grosse Temperaturbereich ermöglichte es, theoretische Modelle aufgrund der Temperaturabhängigkeit zu testen, z.B. bei Stickstoff zwischen 1500 und 5000 Grad Kelvin /10/.

3. Anwendung des Lasers in Relaxationsmessungen

Der Einsatz des Lasers verfeinert wesentlich die Messtechnik. Die Nachweisempfindlichkeit konnte erhöht werden, z.B. durch die Laser-Schlieren-Technik bei Stosswellenmessungen /11/. Die grösste Bedeutung der Laseranwendung liegt jedoch darin, dass die Relaxation zwischen verschiedenen Schwingungszuständen gemessen werden kann. Die Technik der laserinduzierten Infrarotfluoreszenz besteht darin, dass durch die Absorption von kurzen Laserpulsen die Besetzung eines Schwingungszustandes erhöht wird, und dass dann durch eine Fluoreszenzmessung der zeitliche Verlauf einer Schwingungspopulation beobachtet wird, die sich unter dem Einfluss der V-V-Relaxation verändert. Voraussetzung ist allerdings, dass die absorbierende und die beobachtete Schwingung infrarot aktiv ist, und dass die Fluoreszenzlebensdauer, die meistens im Bereich von 1 bis 100 ns liegt, wesentlich länger als die Relaxationszeit ist.

Eine weitere Technik ist die Infrarot-Doppelresonanz, bei der zwei Laser eingesetzt werden. Mit dem ersten, dem Pumplaser, wird wie bei der laserinduzierten Fluoreszenz eine Vibrationsüberbesetzung erzeugt, und mit dem zweiten, dem Abfragelaser, wird die Besetzungsänderung einer anderen Vibration durch eine Absorptionsmessung mit geringer Laserleistung nachgewiesen. Die Vorteile dieser Messmethode gegenüber der laserinduzierten Fluoreszenz bestehen in der Geometrie des optischen Strahlenganges und in der Selektion der Fluoreszenzwellenlänge. Da bei der Doppelresonanz zwei Laserstrahlen kollinear geführt werden, kann man ein wesentlich grösseres Gasvolumen für die Messung ausnützen als bei der laserinduzierten Fluoreszenz, wo nur ein Bruchteil des angeregten Volumens und nur ein kleiner Teil des vollen Raumwinkels auf den Fluoreszenzdetektor abgebildet werden kann. Die geringe Fluoreszenzintensität erlaubt es nicht, einen Monochromator einzusetzen. Daher muss man zur Trennung benachbarter Vibrationsbänder Bandpass-Interferenzfilter von beschränkter Flankensteilheit benutzen, während der Einsatz des Abfragelasers bei der Doppelresonanz eine hohe spektrale Auflösung bringt.

Trotz dieser Vorteile überwiegen die Experimente mit der Fluoreszenzmethode, da es wenige Moleküle mit mehreren Vibrationsbändern gibt, die die Strahlung von existierenden Lasern genügend stark absorbieren können. Das erste Laserfluoreszenzexperiment wurde an Methan mit einem He-Ne-Laser (Wellenlänge $3.39\text{ }\mu\text{m}$) durchgeführt /12/. In diesen Messungen konnten die Entleerungsraten des angeregten und die Besetzungs- und Entleerungsraten des untersten Vibrationsniveaus bestimmt werden. Die zuletzt genannte Rate stimmte mit der V-T/R-Relaxationsrate früherer Ultraschallmessungen überein. Die ersten beiden Raten waren jedoch um zwei Grössenordnungen grösser als diese. Dieses Ergebnis bedeutete die experimentelle Bestätigung, dass die Prozesse der V-V-Relaxation in mehratomigen Molekülen wesentlich schneller ablaufen können als jene der V-T/R-Relaxation.

Weitere Fluoreszenzmessungen mit anderen Lasern wurden an Kohlendioxid mit einem CO_2 -Laser ($10.6\text{ }\mu\text{m}$) /13/ und an di-Stickstoffoxid mit einem N_2O -Laser ($11.2\text{ }\mu\text{m}$) /14/ vorgenommen. In diesen Experimenten wurde die Laserstrahlung nicht von Molekülen im Grundzustand sondern von solchen absorbiert, die sich aufgrund der thermischen Besetzung im Schwingungszustand des unteren Laserniveaus befanden.

Mit Hilfe des CO_2 -Lasers (Wellenlängen $9.6\text{ }\mu\text{m}$ und $10.6\text{ }\mu\text{m}$), der unter den Festfrequenzlasern die häufigste Anwendung in Fluoreszenzexperimenten fand, wurde die Relaxation in Methylfluorid (CH_3F) untersucht /6,15/, das sechs Grundschwingungen im Energiebereich von 1000 cm^{-1} bis 3000 cm^{-1} besitzt. Bei der Laseranregung der untersten, der ν_3 -Schwingung (1049 cm^{-1}), ergaben die gemessenen Entleerungsraten aller Vibrationsniveaus den gleichen Wert wie die V-T/R-Relaxationsrate, die einer Stosszahl von ca. 5000 entspricht. Die Anstiegszeiten der Fluoreszenz waren jedoch sehr kurz; es wurden Stosszahlen zwischen 70 und 110 gemessen.

In einem weiteren Experiment mit Methylfluorid /5/ wurde der sehr schnelle Fluoreszenzanstieg in der ersten harmonischen der angeregten Grundschiwingung gemessen; die resultierende Stosszahl betrug 7.5. Dieser quasiresonante V-V-Relaxationsprozess, bei dem durch einen Stoss zwischen zwei einfach angeregten Molekülen beide Schwingungsquanten auf ein Molekül übergehen, besitzt auch in anderen Molekülen eine sehr hohe Wahrscheinlichkeit.

Das Beispiel Methylfluorid zeigt das typische Relaxationsverhalten mehratomiger Moleküle, das im Einführungskapitel schon erwähnt wurde. Danach wird die Überbesetzung einer Schwingung zuerst auf ihre Obertöne, dann erst auf die übrigen Schwingungszustände übertragen. Im allgemeinen gilt für die V-V-Relaxation, dass das Gleichgewicht zwischen resonanten Vibrationsniveaus in wenigen Stößen erreicht

wird. Anschliessend an die Equilibrierung der Vibrationsniveaus relaxieren sie mit der allen gemeinsamen V-T/R-Rate in den Grundzustand.

Die Methode der Infrarot-Doppelresonanz wurde für Relaxationsmessungen an Schwefelhexafluorid /16/ und an Methylfluoridmischungen mit verschiedenen Kohlenstoffisotopen /17/ verwendet. Im zweiten Experiment wurde die durch die V-V-Relaxation verursachte Energieübertragung von der ν_3 -Grundschwingung von $^{12}\text{CH}_3\text{F}$ auf jene von $^{13}\text{CH}_3\text{F}$ untersucht; für diesen quasisresonanten Stossprozess wurde eine Stosszahl von 6 gemessen.

Bei den oben aufgeführten Festfrequenzlasern war man auf zufällige Koinzidenzen zwischen Laserlinie und Molekülabsorption angewiesen. Mit wenigen Ausnahmen konnten durch den meistens verwendeten CO_2 -Laser nur Vibrationsniveaus bei 1000 cm^{-1} angeregt werden. Durch den Einsatz von frequenzveränderlichen Infrarotlasern lässt sich jedoch eine grosse Zahl weiterer Moleküle untersuchen, weil die Laserlinie auf die Molekülschwingung abgestimmt werden kann und der Wellenlängenbereich dieser Laser auf Schwingungen höherer Energie passt, die bis dahin der Laseranregung nicht zugänglich waren. In /18/ wurde zum ersten Mal für eine Relaxationsmessung an Chlorwasserstoff ein Optischer Parametrischer Oszillator (OPO) verwendet, dessen Wellenlänge im Infraroten bis zu $3.5\text{ }\mu\text{m}$ abstimmbar ist.

In den bisherigen Relaxationsexperimenten an Äthylen wurde zur Messung der V-T/R-Relaxationsrate die akustische Methode /19/ und die Laserfluoreszenzmethode /20,21/ angewandt. Ausserdem wurde ein Doppelresonanzexperiment mit zwei CO_2 -Lasern durchgeführt /22/, um die Wahrscheinlichkeit für die V-V-Relaxation der angeregten Schwingung zu messen.

Im vorliegenden Experiment wurde ein Parametrischer Oszillator zur Untersuchung der Äthylenrelaxation eingesetzt. Die dabei angewandte Methode der laserinduzierten

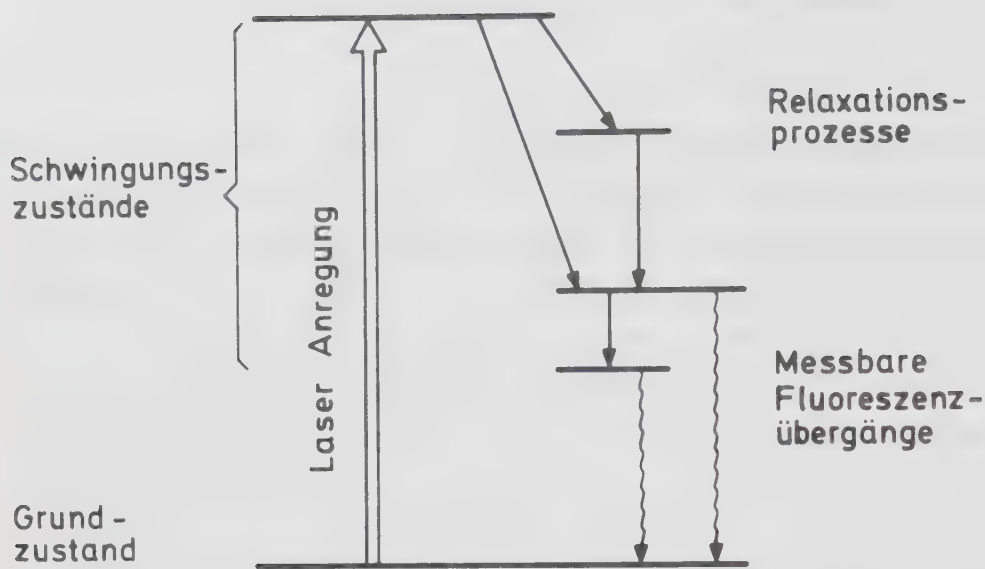


Abb. 1: Messprinzip der laserinduzierten Infrarotfluoreszenz zur Untersuchung der Vibrationsrelaxation an Äthylen.

Fluoreszenz ist in Abb. 1 schematisch dargestellt. Die Anwendung des frequenzveränderlichen Infrarotlasers erlaubte es, eine Äthylenschwingung bei 3000 cm^{-1} anzuregen und die V-V-Relaxation im Energiebereich von 1000 cm^{-1} bis 3000 cm^{-1} zu untersuchen. Die relaxationsbedingten Änderungen der Schwingungsbesetzungen wurden durch Beobachtung der Infrarotfluoreszenz bei den Wellenlängen $7\text{ }\mu\text{m}$ und $10\text{ }\mu\text{m}$ gemessen. Der Nachteil der geringen Laserleistung des OPO konnte durch eine besonders empfindliche Fluoreszenzdetektion überwunden werden.

IV. Moleküleigenschaften von Äthylen

Äthylen ist ein planares Molekül, bestehend aus zwei durch Doppelbindung verbundenen Kohlenstoffatomen, sowie aus vier Wasserstoffatomen, die die restlichen

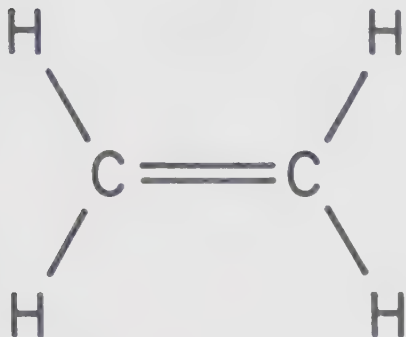


Abb. 2: Geometrische Struktur des Äthylenmoleküls.

freien Bindungsplätze der Kohlenstoffatome einnehmen (vergl. Abb.2). Das Molekül besitzt zwölf nicht entartete Grundschrwingungen im Wellenzahlbereich von 800 cm^{-1} bis 3100 cm^{-1} /23/. Davon sind fünf Grundschrwingungen infrarot aktiv und eignen sich daher zur Relaxationsmessung mit Hilfe der laserinduzierten Fluoreszenz.

Die Rotationsstruktur der Vibrationsspektren wird durch die Trägheitsmomente des Moleküls bestimmt. Da alle drei voneinander verschieden sind, gehört Äthylen zu den asymmetrischen Kreisel. Ihre Vibrationsspektren werden in die drei Typen A, B und C klassifiziert, wenn das Dipolübergangsmoment in Richtung der Rotationsachse mit dem kleinsten, mittleren, bzw. dem grössten Trägheitsmoment schwingt. Die Spektrumstypen A und C besitzen neben den P- und R-Zweigen auch einen Q-Zweig, der aus vielen, eng benachbarten Rotationslinien besteht und deswegen den Anregungslaser stark absorbiert.

In Abb. 3 ist ein Absorptionsspektrum der ν_{11} -Bande (2989 cm^{-1}) von $3.29\text{ }\mu\text{m}$ bis $3.41\text{ }\mu\text{m}$ aufgezeichnet. In der Bildmitte erkennt man deutlich eine alleinstehende, breite

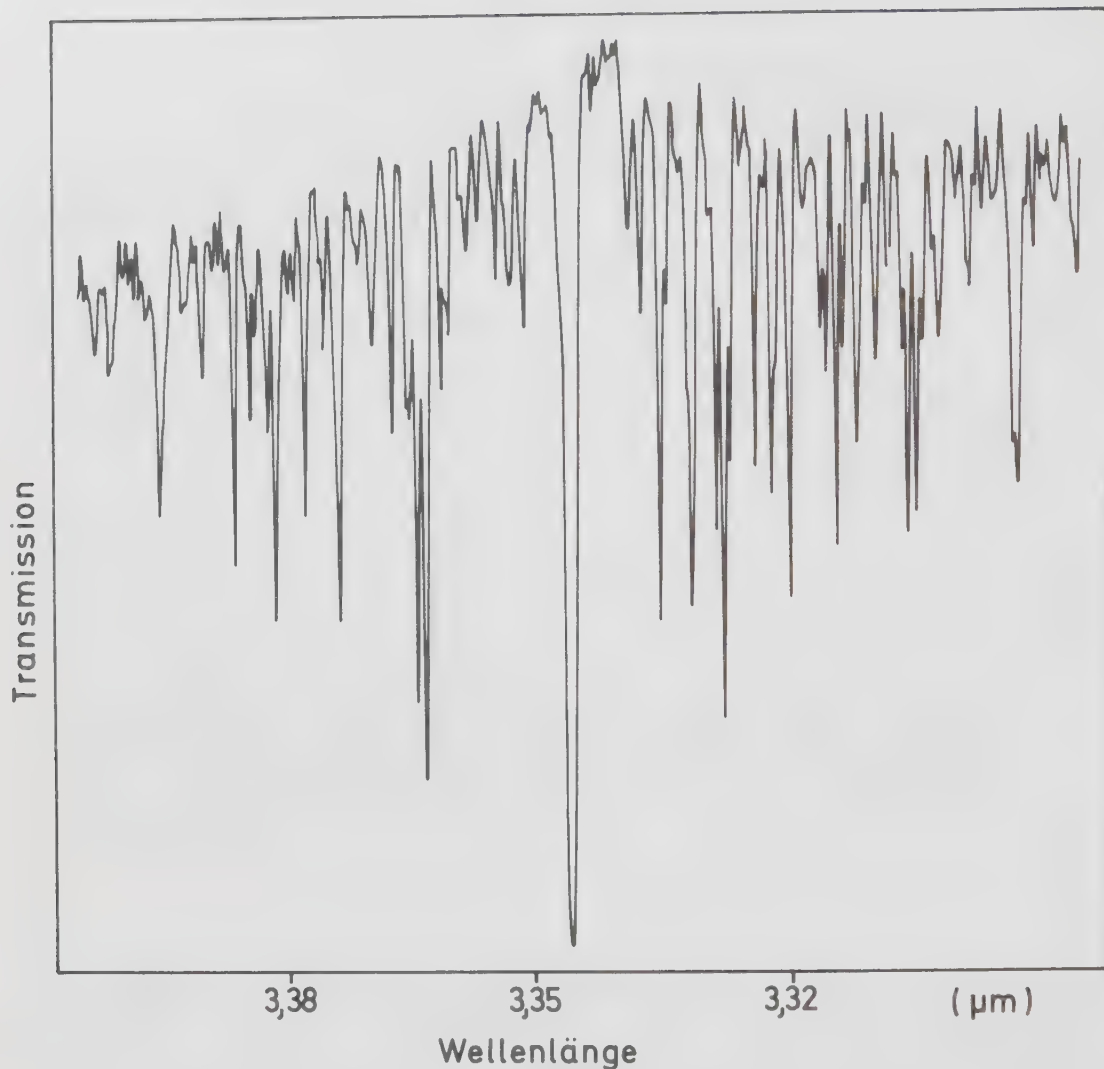


Abb. 3: Ausschnitt der ν_{11} -Vibrationsbande von Äthylen, Absorptionsmessung mit Hilfe des OPO.

Linie, die den Q-Zweig darstellt. Diese Linie der ν_{11} -Schwingungsbande wurde bei allen Relaxationsmessungen zur Anregung der Äthylenmoleküle benutzt. Die Aufnahme des Absorptionsspektrums von Abb. 3 erfolgte mit dem Parametrischen Oszillator, dessen Funktionsweise im Kapitel über den experimentellen Aufbau beschrieben wird.

Zum Fluoreszenznachweis der Vibrationsrelaxation konnten die beiden infrarot aktiven Schwingungen ν_7 (949 cm^{-1})

und ν_{12} (1444 cm^{-1}) benützt werden. Die zwei verbleibenden infrarot aktiven Schwingungen eigneten sich nicht dazu, da die eine, ν_{10} (826 cm^{-1}), eine zu geringe Intensität besitzt und bei der anderen, ν_9 (3106 cm^{-1}), das Streulicht des Anregungslasers nicht weggefiltert werden kann. Die Fluoreszenz der Summenschwingung $\nu_7 + \nu_8$ (1890 cm^{-1} , /24/) liess sich ebenfalls nicht messen, da die Stossprozesse, die zur Besetzung und Entleerung dieses Vibrationsniveaus führen, wahrscheinlich zu schnell ablaufen und deshalb eine zu geringe Fluoreszenzintensität beobachtet wird.

Bei dem vorliegenden Experiment wird man also Relaxationsprozesse messen, die von einer CH-Streckschwingung bei 3000 cm^{-1} ausgehen und zur Anregung der CH_2 -Scherenschwingung bei 1500 cm^{-1} und der CH_2 -Kippschwingung bei 1000 cm^{-1} führen. Ein Termschema der Vibrationen im Energiebereich unterhalb von 3000 cm^{-1} ist in Abb. 4 dargestellt. Neben den Grundschiwingungen existieren eine grosse Anzahl Obertöne und Summenschwingungen, bei 3000 cm^{-1} sind es 7 bis 8 Niveaus pro 100 cm^{-1} .

Da es für die Vibrationsrelaxation keine Auswahlregeln gibt, die bestimmte Übergänge verbieten würden, gibt es viele mögliche Relaxationskanäle, über welche die Moleküle deaktiviert werden können. Vibrationszustände, deren Energiedifferenz weniger als 50 cm^{-1} beträgt, werden durch resonante Stossprozesse gekoppelt, die wesentlich schneller ablaufen, als wenn grössere Energiebeträge in Translations- oder Rotationsenergie umgesetzt werden müssen. Man wird daher erwarten, dass der obere Energiebereich schnell durchschritten wird, und dass die Relaxationszeit durch langsamere Relaxationsschritte im unteren Energiebereich bestimmt wird.

Besetzungsänderungen der Rotationszustände, die durch die Laseranregung oder durch die Vibrationsrelaxation entstehen, werden sehr schnell durch die Rotationsrelaxation

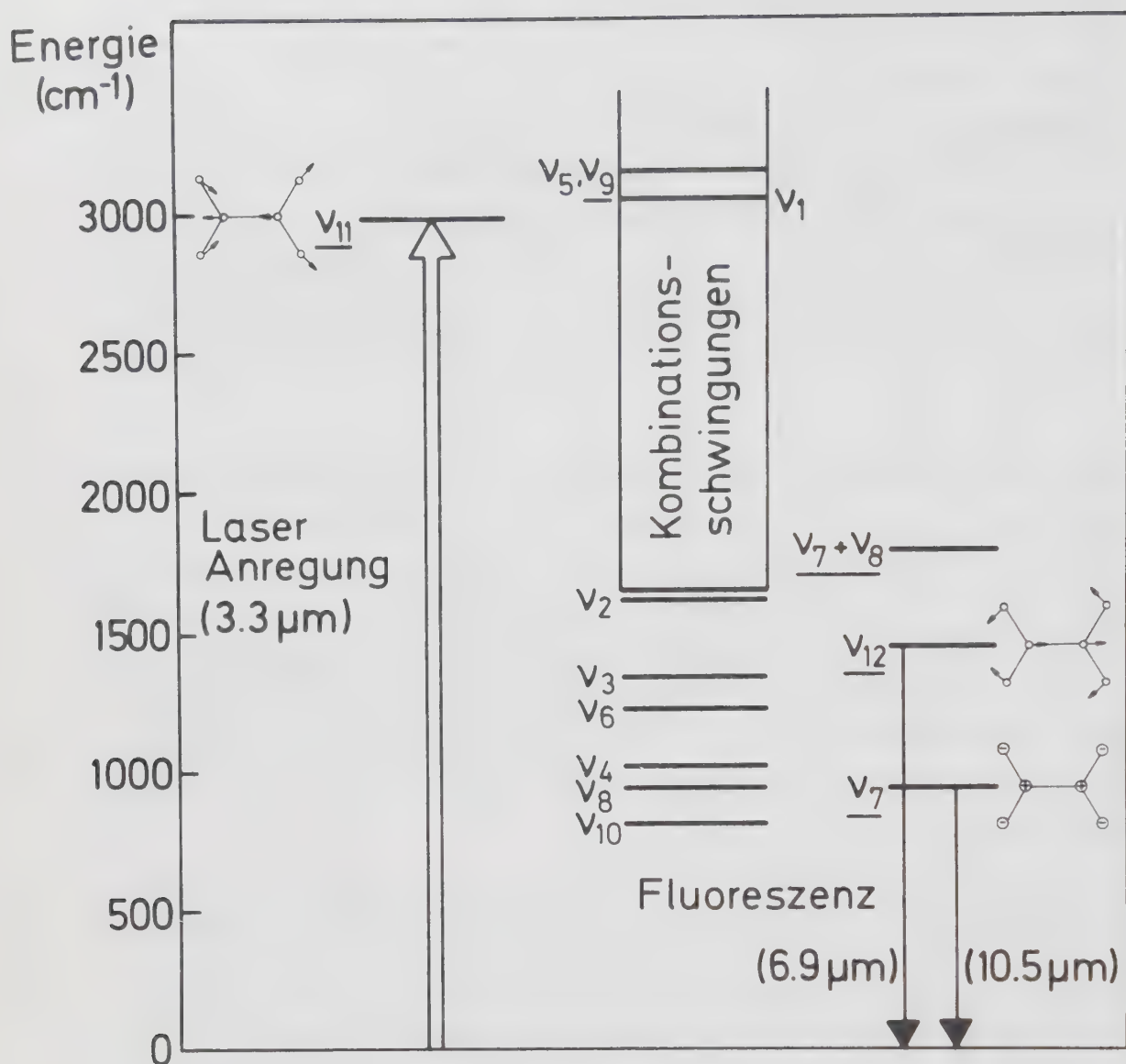


Abb. 4: Termschema der Vibrationszustände von Äthylen, stark infrarot aktive Niveaus sind unterstrichen.

ausgeglichen. Diese bewirkt in Äthylen eine Rückführung ins Gleichgewicht der Boltzmannverteilung innerhalb von etwa 1.5 gaskinetischen Stößen /25/. Das entspricht einer Relaxationszeitkonstanten, die weit kürzer als die messbaren Zeitkonstanten der Vibrationsrelaxation ist. Daher

wird die Rotationsrelaxation im vorliegenden Experiment zeitlich nicht aufgelöst und eine Fluoreszenzmessung, bei der man mit Hilfe eines spektralen Bandpassfilters die Gesamtheit der Rotationslinien einer Schwingungsbande beobachtet, ist diesem Sachverhalt angepasst.

V. Experimenteller Aufbau

Der experimentelle Aufbau, der bei den hier beschriebenen Messungen benutzt wurde, ist in Abb. 5 schematisch dargestellt. Der frequenzveränderliche Optische Parametrische

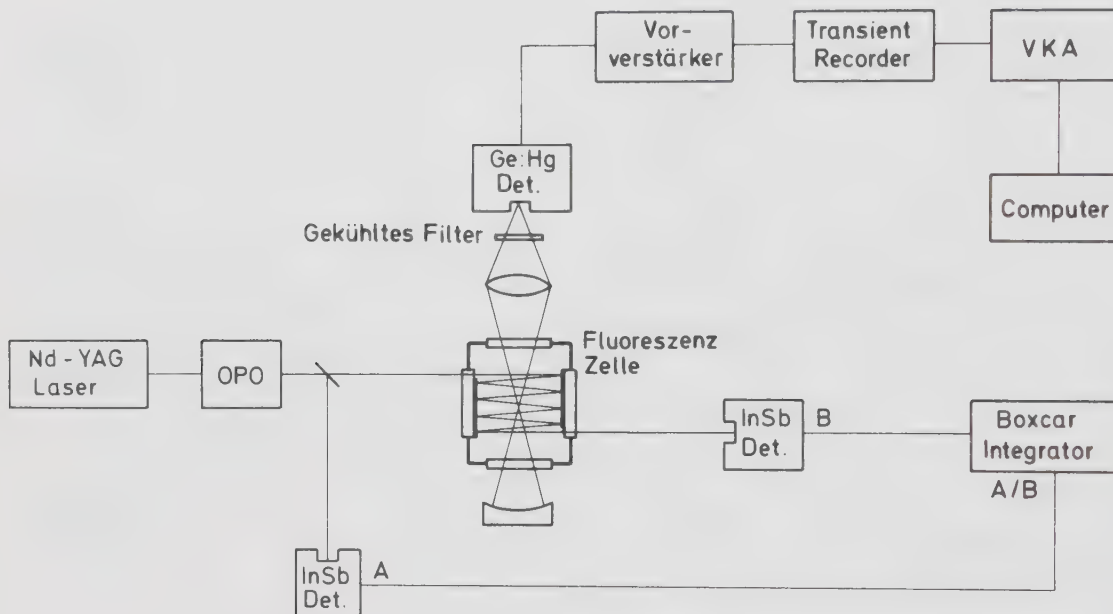


Abb. 5: Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus.

Oszillator (OPO) wird auf den Q-Zweig der ν_{11} -Schwingungsbande von Äthylen abgestimmt und mit Hilfe einer Absorptionsmessung (Detektor B) auf dieser Wellenlänge gehalten. Die Leistungsschwankungen des Laserstrahls, die mit dem Detektor A gemessen werden, dienen als Referenz für die Absorptionsmessung. Die beiden Detektoren liefern Signale von kurzer Pulsdauer und werden deshalb mit einem Boxcar Integrator verarbeitet.

Der in die Gaszelle geführte, gepulste Laserstrahl wird dort von den Äthylenmolekülen absorbiert und regt das

ν_{11} -Vibrationsniveau an. Die nach dem Laserpuls einsetzende Vibrationsrelaxation führt zu einer Besetzung des ν_{12} - und des ν_7 -Niveaus, die durch die Beobachtung der ausgestrahlten Infrarotfluoreszenz nachgewiesen wird. Die elektrischen Signale des Fluoreszenzdetektors werden verstärkt und durch einen Transient Recorder in digitaler Form festgehalten. Dabei kann jedoch nur ein Signaldurchlauf gespeichert werden. Um die Mittelung der Signale von verschiedenen Laserschüssen zu erhalten, wird ein Vielkanalanalysator verwendet, der die einzelnen Signaldurchläufe addiert.

Nach einer Mittelung über die Fluoreszenzsignale von einigen zehn- oder hunderttausend Laserpulsen werden die Relaxationskurven zur Auswertung in einen Laborcomputer übertragen. In den folgenden Abschnitten werden die einzelnen Komponenten des Experimentes ausführlicher beschrieben.

1. Der Optische Parametrische Oszillator

Zur Anregung der Äthylenmoleküle wurde ein kommerzielles Lasersystem benutzt, bestehend aus einem Nd-YAG-Laser und einem Optischen Parametrischen Oszillator (Chromatix Modell 1000 bzw. 1020). Der Nd-YAG-Laser wird als Pump-laser für den OPO eingesetzt. Der Parametrische Oszillator erzeugt durch einen nichtlinearen optischen Prozess Laserstrahlung bei zwei Frequenzen, deren Summe gleich der eingestrahlten Pumpfrequenz ist /26/.

Die Frequenz des Nd-YAG-Lasers wird mit Hilfe eines Lithiumjodatkristalls verdoppelt, so dass die Ausgangswellenlänge bei $0.53 \mu\text{m}$ liegt. Der Laser wird gepulst betrieben, um die für einen nichtlinearen Prozess erforderlichen hohen Intensitäten zu erreichen. Im folgenden werden die Strahleigenschaften des Nd-YAG-Lasers

zusammengefasst:

- Wellenlänge $0.53 \mu\text{m}$
- Pulsdauer 200 ns
- Pulsrepetitionsrate 75 Hz
- Spitzenleistung 7 kW
- Strahldurchmesser 1 mm.

Dieser Laserstrahl wird in den OPO geführt, dessen Aufbau in Abb. 6 dargestellt ist. Der Pumpstrahl (1) des Nd-YAG-Lasers wird durch eine Linse (2) in den doppelbrechenden

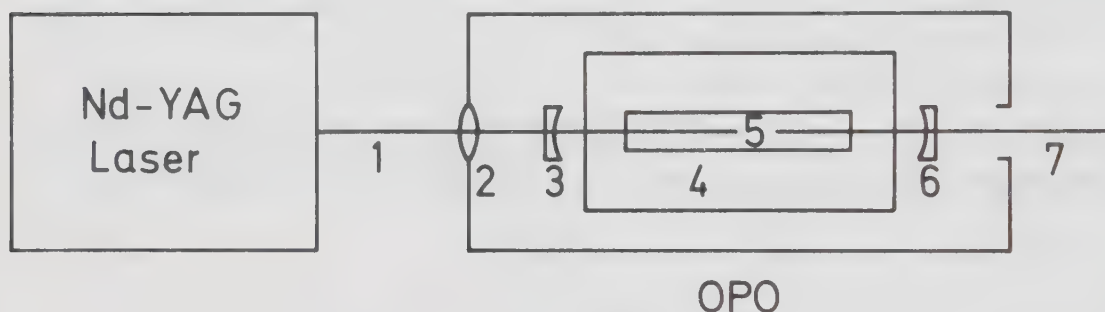


Abb. 6: Schematischer Aufbau des Optischen Parametrischen Oszillators;

- 1: Pumpstrahl, 2: Fokussierungslinse,
3 und 6: Laserspiegel, 4: Kristallofen,
5: LiNbO_3 -Kristall, 7: Ausgangsstrahl.

Lithiumniobat (LiNbO_3) - Kristall (5) auf einen Durchmesser von $100 \mu\text{m}$ fokussiert, um eine hohe Intensität zu erreichen. Der Kristall ist das aktive Medium des Lasers und befindet sich in einem annähernd konfokalen Resonator (Länge 8.8 cm), der aus den Laserspiegeln (3) und (6) besteht. Die Spiegel sind im infraroten Wellenlängenbereich verspiegelt und im sichtbaren Bereich transparent, um die Einkopplung des Nd-YAG-Lasers zu erleichtern. Der Kristall liegt in einem Ofen (4), mit dem die Kristalltemperatur auf einen Wert

zwischen 50°C und 450°C eingestellt werden kann. Der Ausgangsstrahl (7) des OPO besteht aus drei Komponenten verschiedener Wellenlänge, nämlich aus dem abgeschwächten Pumpstrahl (grün) und aus dem erzeugten Signal- (rot) und Idlerstrahl (infrarot). Die Wellenlänge des Signal- und des Idlerstrahls lässt sich durch Verändern der Kristalltemperatur abstimmen.

Die Strahlungserzeugung im LiNbO_3 -Kristall beruht auf dem Verstärkungsprinzip elektromagnetischer Wellen in einem Medium, das eine hohe nichtlineare Suszeptibilität $\chi_{ijk}^{(NL)}$ besitzt /27/ (P_i : Polarisation, E_j : elektrisches Feld):

$$P_i = \chi_{ij}^{(L)} \cdot E_j + \chi_{ijk}^{(NL)} E_j \cdot E_k.$$

Durch den zweiten Polarisationsterm werden zwei elektromagnetische Wellen verschiedener Frequenz gekoppelt. Diese verstärken bei geeigneter Phasenanpassung eine dritte Welle mit der Differenzfrequenz. Die Phasenanpassung kann in einem doppelbrechenden Kristall durch die Wahl unterschiedlicher Polarisationsrichtungen für die drei Wellen erreicht werden.

Dieser Verstärkungsprozess wird im OPO ausgenutzt. Dazu wird eine horizontal polarisierte Pumpwelle hoher Intensität in den Kristall eingestrahlt, um mit einer intensitätsarmen Welle der thermischen Hintergrundsstrahlung (Signalwelle) eine passende, zweite Welle mit der Differenzfrequenz (Idlerwelle) zu verstärken. Gleichzeitig wird auch die Signalwelle durch die Pump- und die Idlerwelle verstärkt, da die Phasenanpassung auch für diesen Verstärkungsprozess erfüllt ist. Durch die Rückkopplung der Idlerwelle im Laserresonator führt diese wechselseitige Differenzfrequenzverstärkung zu Laserstrahlung bei der Signal- und der Idlerfrequenz. Jene Welle mit der höheren Frequenz wird als Signalwelle bezeichnet.

Welche Signal- und welche Idlerfrequenz entsteht, wird auf Grund der Phasenanpassung durch die Brechungsindizes

für die drei Wellen bestimmt. Die Phasenanpassung dieses Verstärkungsprozesses lässt sich durch die folgenden Gleichungen für die Frequenzen und die Wellenvektoren beschreiben:

$$\begin{aligned}\omega_P &= \omega_S + \omega_I, & \text{P: Pump,} \\ \vec{k}_P &= \vec{k}_S + \vec{k}_I, & \text{S: Signal,} \\ & & \text{I: Idler.}\end{aligned}$$

Der Brechungsindex eines doppelbrechenden Kristalls wie Lithiumniobat hängt erstens von der Ausbreitungs- und der Polarisationsrichtung der elektromagnetischen Welle und zweitens von der Kristalltemperatur ab. Im vorliegenden OPO-Modell liegen alle drei Wellenvektoren parallel zur Resonatorachse und die optische Achse des Kristalls liegt horizontal und senkrecht zur Resonatorachse. Die Signal- und die Idlerwelle sind vertikal, während die Pumpwelle horizontal polarisiert ist. Deswegen gilt für den Pumpstrahl der ausserordentliche und für den Signal- und den Idlerstrahl der ordentliche Brechungsindex:

$$\begin{aligned}|\vec{k}_P| &= n_{ao}(\omega_P, T) \cdot \omega_P / c, \\ |\vec{k}_S| &= n_o(\omega_S, T) \cdot \omega_S / c, \\ |\vec{k}_I| &= n_o(\omega_I, T) \cdot \omega_I / c.\end{aligned}$$

Die Temperaturabhängigkeit der Frequenzen beruht nun darauf, dass der ausserordentliche Brechungsindex eine stärkere Änderung bei Temperaturänderung erfährt als der ordentliche. Bei einer Idlerwellenzahl von 3000 cm^{-1} (Kristalltemperatur 420 Grad Celsius) beträgt die Abstimmung -10.6 cm^{-1} pro Grad Celsius. Die Ofentemperatur wird auf einige Hundertstel Grad stabilisiert, so dass die volle Halbwertsbreite der Idlerfrequenz ca. 0.5 cm^{-1} beträgt. Die Zuordnung zwischen Temperatur und Idlerwellenlänge wurde durch Messung des Linienspektrums der

Methanstreckschwingung bei $3.3\text{ }\mu\text{m}$ ermittelt.

Die Dauer des OPO-Pulses von 80 ns ist kürzer als die des Pumpulses, da mit dem ersten Teil des Pumpulses die Signal- und die Idlerwelle erst aufgebaut werden muss. Anschliessend sind die Eigenschaften des Idlerstrahls zusammengefasst:

- Wellenlänge $1.8 - 3.5\text{ }\mu\text{m}$
 $3.3\text{ }\mu\text{m}$ bei 420° C
- Abstimmung -10.6 cm^{-1} pro Grad Celsius
bei $3.3\text{ }\mu\text{m}$
- Linienbreite 0.5 cm^{-1}
- Pulsenergie $3\text{ }\mu\text{J}$ bei $3.3\text{ }\mu\text{m}$
- Pulsdauer 80 ns
- Pulsrepetitionrate 75 Hz
- Strahldivergenz ca. 5 mrad bei $3.3\text{ }\mu\text{m}$.

Der Idlerstrahl wurde zur Äthylenanregung in die Fluoreszenzzelle gelenkt. Durch eine am OPO-Ausgang stehende Kalziumfluoridlinse wurde der mässig divergente Strahl leicht fokussiert, um in der Zelle einen Strahldurchmesser von etwa 1 mm zu erhalten. Die Pump- und die Signalkomponente des Ausgangsstrahls wurden durch eine 0.4 mm dicke Germaniumscheibe (transparent von $1.8\text{ }\mu\text{m}$ bis $25\text{ }\mu\text{m}$, Brechungsindex ca. 4 /28/) von der infraroten Idlerwelle abgekoppelt. Um hohe Reflexionsverluste zu vermeiden, wurde die Germaniumscheibe um den Brewsterwinkel von 76° aus der Strahlnormalen gekippt. Durch Entfernen der Germaniumscheibe stand wieder der sichtbare Laserstrahl zur Verfügung, was die Justierung des infraroten Strahls in der Zelle sehr erleichterte.

2. Die Fluoreszenzzellen

Die Konstruktion der Fluoreszenzzellen war von zwei Aufgaben bestimmt. Erstens mussten sie einen langen Lichtweg ermöglichen, um auch bei niedrigen Gasdrucken eine möglichst hohe Absorption der eingestrahlten Laserenergie zu erzielen. Zweitens sollte das auf dem Lichtweg induzierte, in alle Raumrichtungen emittierte Fluoreszenzlicht optimal auf ein Detektorelement von 3 mm Durchmesser abgebildet werden. Der Anteil der Abbildungsstrecke in der Gaszelle durfte dabei eine gewisse Länge nicht überschreiten, um nicht durch Selbstabsorption die Fluoreszenzausbeute zu verringern.

Die erste Ausführung bestand in einer würfelförmigen Edelstahlzelle mit einer Kantenlänge von 3 cm. Auf vier Seitenflächen waren Scheiben optischer Qualität angebracht, die im sichtbaren und infraroten Wellenlängenbereich transparent sind. Für das Ein- und das Austrittsfenster des Laserstrahls wurden Kalziumfluoridscheiben verwendet, deren Innenseite teilweise mit einer reflektierenden Goldschicht bedampft war. Dadurch liess sich der Strahl innerhalb der Zelle mehrmals hin und zurück reflektieren, so dass eine Absorptionsstrecke von ca. 60 cm erreicht wurde (vergl. Skizze der Zelle in Abb. 5).

Senkrecht zur Richtung des Laserstrahls wurde die Fluoreszenz durch eine Doppellinse auf den über der Zelle stehenden Detektor abgebildet. Unter der Zelle befand sich ein sphärischer Hohlspiegel, der das nach unten austretende Fluoreszenzlicht in sich zurückreflektierte und dadurch ebenfalls auf den Detektor brachte. Das obere und das untere Zellenfenster, die Doppellinse und das Detektorfenster bestanden aus Kaliumchlorid, dessen Transparenz im Infraroten bis zu einer Wellenlänge von $20\text{ }\mu\text{m}$ reichte. Eine Abschätzung ergab, dass etwa ein Viertel des bestrahlten Volumens auf den Detektor abgebildet werden konnte, und dass der ausgenutzte Raumwinkel bei ca. 2 % von 4π lag.

Somit wurde in der kubischen Zelle eine Fluoreszenzausbeute von 0.5 % erreicht.

Während der Messungen mit dieser Zelle wurde eine zweite Konstruktion entwickelt, um die Ausbeute noch zu verbessern. Die Fluoreszenz sollte im Brennpunkt eines reflektierenden Rotationsparaboloids erzeugt werden, um durch die Sammelwirkung dieser Fläche eine Ausnutzung von mehr als 50 % des vollen Raumwinkels zu ermöglichen.

Der Zellaufbau und die Lichtwege sind in Abb. 7 dargestellt. Das Profil eines Rotationsparaboloids wurde in einen Aluminiumblock hineingedreht und mit einer Reflexionsschicht aus Gold versehen. Durch eine seitlich angebrachte Bohrung kann der Laserstrahl in den Brennpunkt des Paraboloids fokussiert werden. In einer Halterung steckten zwei sphärische Hohlspiegel (Durchmesser 10 mm, Abstand zwischen den Spiegeln 14 mm) in annähernd konzentrischer Anordnung, so dass die Krümmungszentren mit dem Brennpunkt der Zelle zusammenfallen. Durch diese Anordnung liess sich der in die Zelle fokussierte Laserstrahl mehrmals zwischen den Hohlspiegeln hin und her reflektieren, wobei er bei jedem Durchgang im Brennpunkt des Paraboloids wieder fokussiert wurde.

Nach oben war die Paraboloidzelle durch eine Kaliumchloridscheibe abgeschlossen, durch die das parallel gebündelte Fluoreszenzlicht die Zelle verlassen und auf den Detektor fokussiert werden konnte. Die optimale Justierung des Strahlfokus und des Krümmungszentrums der Hohlspiegel erwies sich wegen ihrer geringen Grösse als sehr kritisch. Es konnten nur zehn bis zwölf Durchgänge des Strahls zwischen den Spiegeln erzielt werden, so dass die Absorptionsstrecke erheblich kürzer als bei der kubischen Zelle wurde. Deshalb wurde die starke Verbesserung in der Ausnutzung des Raumwinkels teilweise wieder aufgehoben. Insgesamt erhöhte sich die Fluoreszenzausbeute um einen

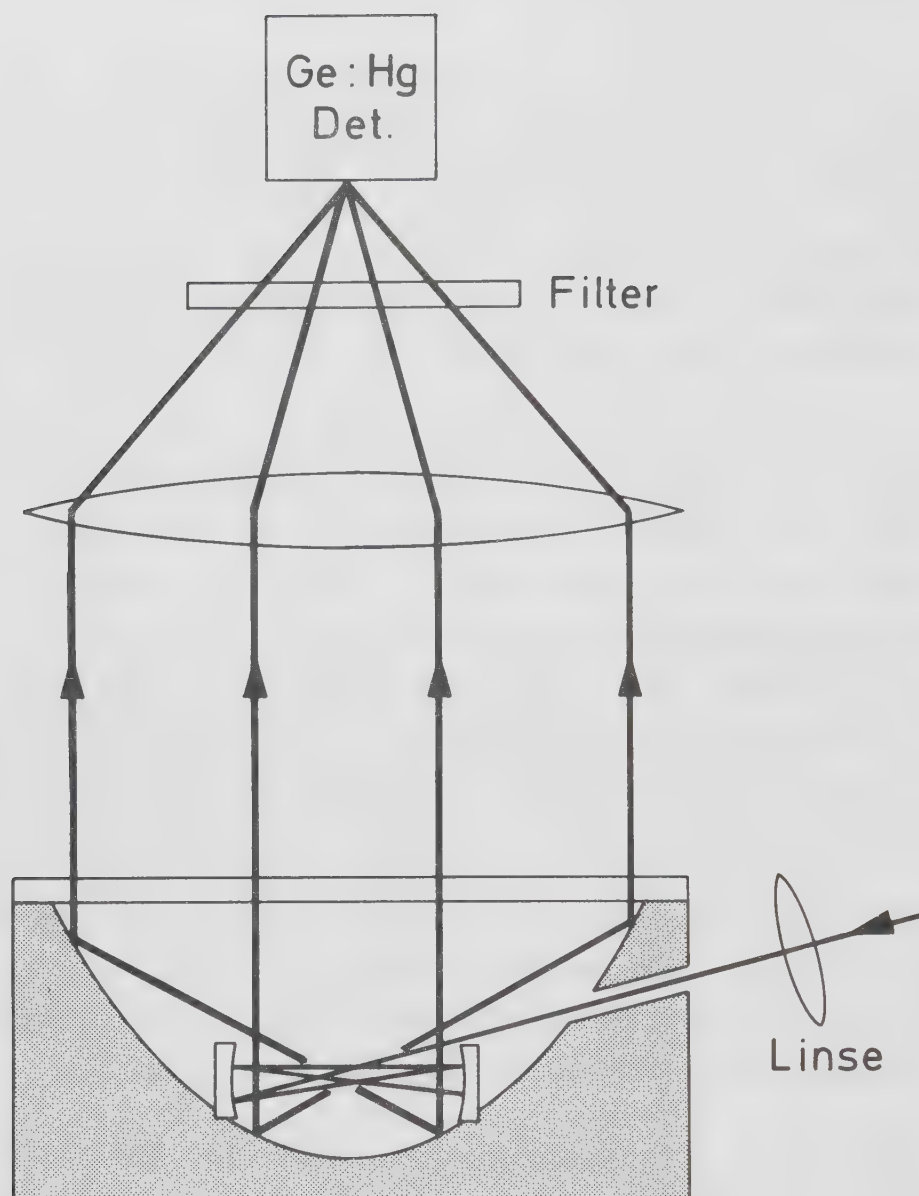


Abb. 7: Fluoreszenzzelle mit dem Profil eines Rotationsparaboloids.

Faktor 4. Auch wenn diese Zahl klein erscheint, ermöglichte erst diese Paraboloidzelle Fluoreszenzmessungen an der ν_{12} -Äthylenschwingung.

Das Füllen der Fluoreszenzzellen mit dem Messgas wurde an einem Hochvakuumpumpstand vorgenommen. Die Zellen wurden an dieses System angeflanscht und bis auf einen Restdruck von 10^{-6} Torr evakuiert. Die Gasdrucke wurden mit einem kapazitiven Manometer eingestellt. Zum Füllen von Äthylen-Edelgas-Mischungen wurden die ins Vakuum-system eingeströmten Gase während einer halben Stunde darin stehen gelassen. Diese Zeit genügt zum vollständigen Vermischen der Gase, da die Diffusion bei 10 Torr eine mittlere Teilchenverschiebung von ca. 10 cm (Gefäßsdimension 20 cm) in einer Sekunde bewirkt. Es wurden auch Kontrollmessungen mit längeren Mischzeiten durchgeführt, doch die Ergebnisse stimmten innerhalb der Fehlergrenzen mit den anderen Messungen überein.

Die Reinheit des Messgases ist für Relaxationsmessungen sehr wichtig, da schon geringe Mengen bestimmter Fremdgase (z.B. Wasserdampf) die Relaxationsraten von Äthylen erheblich erhöhen können. Ein Beitrag zur Gasverunreinigung ergibt sich aus der geringen, unvermeidlichen Leckrate der Fluoreszenzzellen, die 1 mTorr pro Stunde betrug.

Die anderen Beiträge stammen aus den eingefüllten Gasen. Es wurden deshalb Laborgase mit einem hohen Reinheitsgrad verwendet. Bei Äthylen bestanden die Verunreinigungen hauptsächlich aus 0.02 % Methan und 0.02 % Äthan. Die Fremdanteile bei den verwendeten Edelgasen bestanden vor allem aus anderen Edelgasen, die im allgemeinen geringere Relaxationswahrscheinlichkeiten besitzen als Moleküle. Folgende Maximalwerte in ppm für die Verunreinigungen der Edelgase wurden von den Lieferfirmen angegeben: für Helium 1, Neon 10, Argon 5, Krypton 30 und für Xenon 100. Somit blieb bei einer Zellenfüllung von einem Torr die Gesamtverunreinigung während einer Stunde Messzeit unter 1.5 mTorr und bei Füllungen von höherem Druck unter 0.1 %. Auch wenn man für die Fremdgase eine Relaxationswahrscheinlichkeit annimmt, die um einen Faktor 10 höher ist als für Äthylen, würden sie die Raten um weniger als 1.5 % erhöhen.

3. Kontrolle der Laserabsorption

Die Fluoreszenzmessungen setzten voraus, dass die Laserenergie von dem Messgas optimal absorbiert wird. Daher wurde die Laserfrequenz auf die stärkste Absorptionslinie der ν_{11} -Schwingung von Äthylen abgestimmt. Da jedoch die Ofentemperatur des OPO, mit der die Laserfrequenz abgestimmt wird, zu unregelmässigem Driften neigte und da kleine Erschütterungen des Laseraufbaus Modensprünge verursachten, war es notwendig, mit Hilfe der Temperaturfeinabstimmung diese Schwankungen dauernd auszugleichen. Um die Abweichungen der Laserfrequenz festzustellen, musste während des ganzen Relaxationsexperimentes die Absorption gemessen werden.

Beim Gebrauch der kubischen Zelle konnte die Intensität des Laserstrahls nach dem Durchgang durch die Zelle mit einem Indiumantimonid-Detektor einfach gemessen werden, so dass laufend die Abstimmung des Lasers kontrolliert werden konnte. Bei Verwendung der Paraboloidzelle musste die Absorption in einer zweiten, mit Äthylen gefüllten Gaszelle gemessen werden. Dazu wurde der geringe Anteil des Laserstrahls verwendet, der bei der Trennung der infraroten und roten Laserstrahlen an der Germaniumscheibe reflektiert wurde. Weil die Intensität des infraroten Strahls (Idlerwelle) Schwankungen unterworfen ist, wurde mit einem zweiten Detektor auch die Signalkomponente des OPO gemessen, die auf Grund des Erzeugungsprozesses gleichlaufenden Intensitätsschwankungen unterworfen ist.

Die elektrischen Signale beider Detektoren wurden in einem Boxcar Integrator verarbeitet und durcheinander dividiert. Der resultierende Quotient wurde mit einem Schreiber aufgezeichnet und zeigte die relative Transmission der Laserlinie an.

4. Fluoreszenzdetektion und Signalmittelung

Eine Abschätzung der zu erwartenden Äthylenfluoreszenz ergab eine Leistung von weniger als 100 nW im Maximum des Pulsverlaufs. Deshalb musste ein hochempfindlicher Infrarotdetektor mit einer Zeitauflösung von mindestens 1 μ s eingesetzt werden. Es wurde ein photoleitendes Halbleiterelement aus Germanium benützt, das mit Quecksilber dotiert ist und mit flüssigem Helium auf eine Arbeitstemperatur unter 20° Kelvin gekühlt werden muss. Das Detektorelement (Ge:Hg HS) befand sich in einem Heliumdewar (9145-2HS, Santa Barbara Research Center) und besass einen Durchmesser von 3 mm sowie einen spektralen Empfindlichkeitsbereich von 5 bis 14 μ m (volle Halbwertsbreite).

In der gekühlten Zone vor dem Detektorelement wurde eine Halterung für Interferenzfilter eingebaut, um den Empfindlichkeitsbereich auf die Wellenlänge des gewünschten Fluoreszenzbandes einschränken zu können. Durch das Filter wurde auch das Laserstreulicht unterdrückt, das sonst wegen der restlichen Detektionsempfindlichkeit bei der Wellenlänge von 3 μ m die Fluoreszenzmessung gestört hätte. Die Kühlung des Filters verminderte die Rauschleistung der thermischen Hintergrundstrahlung, die die obere Grenze der Detektorempfindlichkeit bestimmt. Es wurden zwei Filter mit folgenden Spektraleigenschaften benützt:

- 1 : Maximale Transmission von 72 % bei 10.9 μ m,
volle Halbwertsbreite 2 μ m,
- 2 : Maximale Transmission von 66 % bei 6.6 μ m,
volle Halbwertsbreite 1.9 μ m.

Die Transmissionskurven der beiden Filter sind in Abb.8 aufgezeichnet.

Der Heliumdewar wurde mit einem Druckheber aus einer Heliumkanne gefüllt, wobei zuvor sein Vakuummantel auf unter 10^{-5} Torr evakuiert worden war. Eine Heliumfüllung von 1.5 l

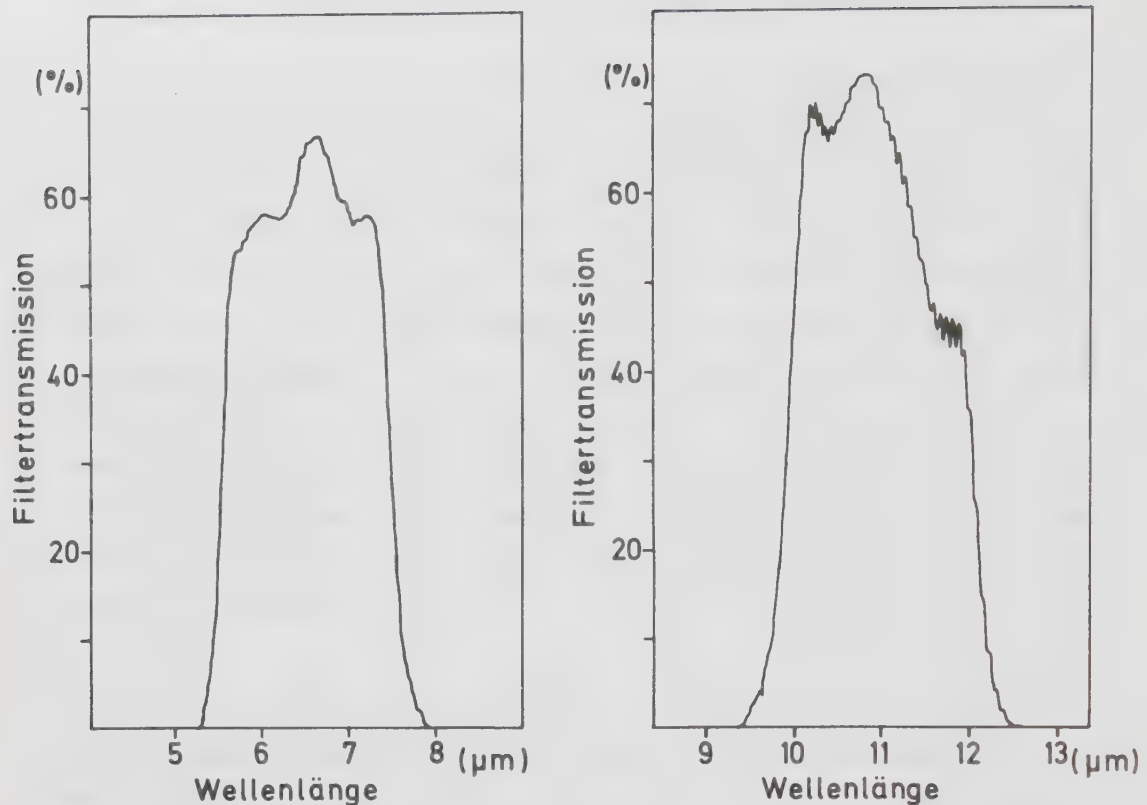


Abb. 8: Transmissionskurven der Interferenzfilter:
links für die ν_{12}^- , rechts für die ν_7 -Fluoreszenz.

reichte für einen ganzen Messtag. Das verdampfende Helium wurde zurückgewonnen.

Das Detektionsprinzip beruht auf der Photoleitung. Lichteinstrahlung erhöht die Konzentration der freien Ladungsträger und erniedrigt dadurch den elektrischen Widerstand. Die Änderung des Spannungsabfalls über einem solchen Photowiderstand ist ein Mass für die Intensität des einfallenden Lichtes. Die Beschaltung ist in Abb. 9 dargestellt. Eine Anodenbatterie liefert die negative Vorspannung von -80 V für den Lastwiderstand und den in Serie geschalteten Detektor. Das Nutzsignal wird zwischen diesen beiden Widerständen abgegriffen und über einen Kondensator von 1 nF dem Vorverstärker zugeführt.

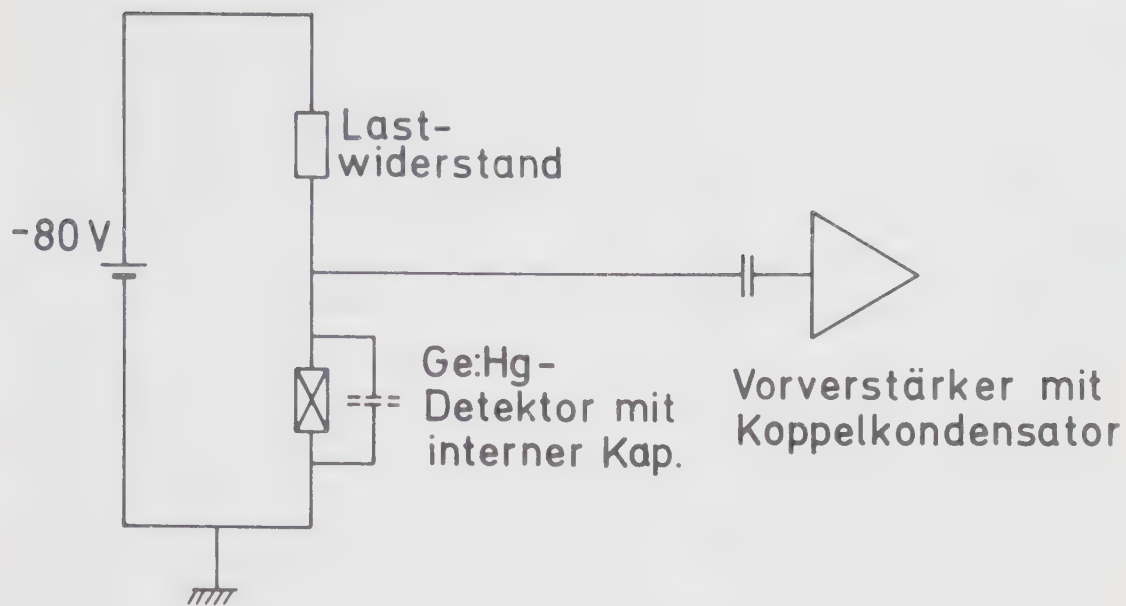


Abb. 9: Elektrische Beschaltung des Fluoreszenzdetektors als Photoleiter.

Die Empfindlichkeit und die Zeitauflösung dieser Schaltung kann durch den Lastwiderstand eingestellt werden. Da die Batterie für den Lastwiderstand hochfrequenzmässig einen Kurzschluss zur Masse darstellt, bilden der Lastwiderstand und eine Kapazität von ca. 30 pF, die durch die Detektorhalterungen und -zuleitungen verursacht wird, einen RC-Parallelkreis. Die Widerstände des Detektors und des Vorverstärkereingangs von je 10 M Ω und die Eingangskapazität des Vorverstärkers von 3 pF können dabei vernachlässigt werden. Für den meist benützten Lastwiderstand von 15 k Ω ergibt sich somit eine RC-Zeitkonstante von ungefähr 0.5 μ s, das entspricht einer kürzesten Impulsanstiegszeit (10 % bis 90 % des Endwertes) von 1 μ s.

Der längste übertragbare Impuls wird durch den Koppelkondensator und den Eingangswiderstand des Vorverstärkers bestimmt. Ihre Werte ergeben eine RC-Zeitkonstante von 10 ms.

Weil für die Auswertung der Fluoreszenzsignale die genaue Kenntnis des Anstiegsverhaltens nötig ist, wurde die Zeitkonstante des Detektionssystems für verschiedene Werte des Lastwiderstandes ermittelt. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Abb. 10 als Kurve aufgetragen. Die Abweichung von einer Geraden ist auf weitere elektronische Komponenten zurückzuführen wie z.B. auf den Vorverstärker, der eine obere Grenzfrequenz von 2 MHz besitzt.

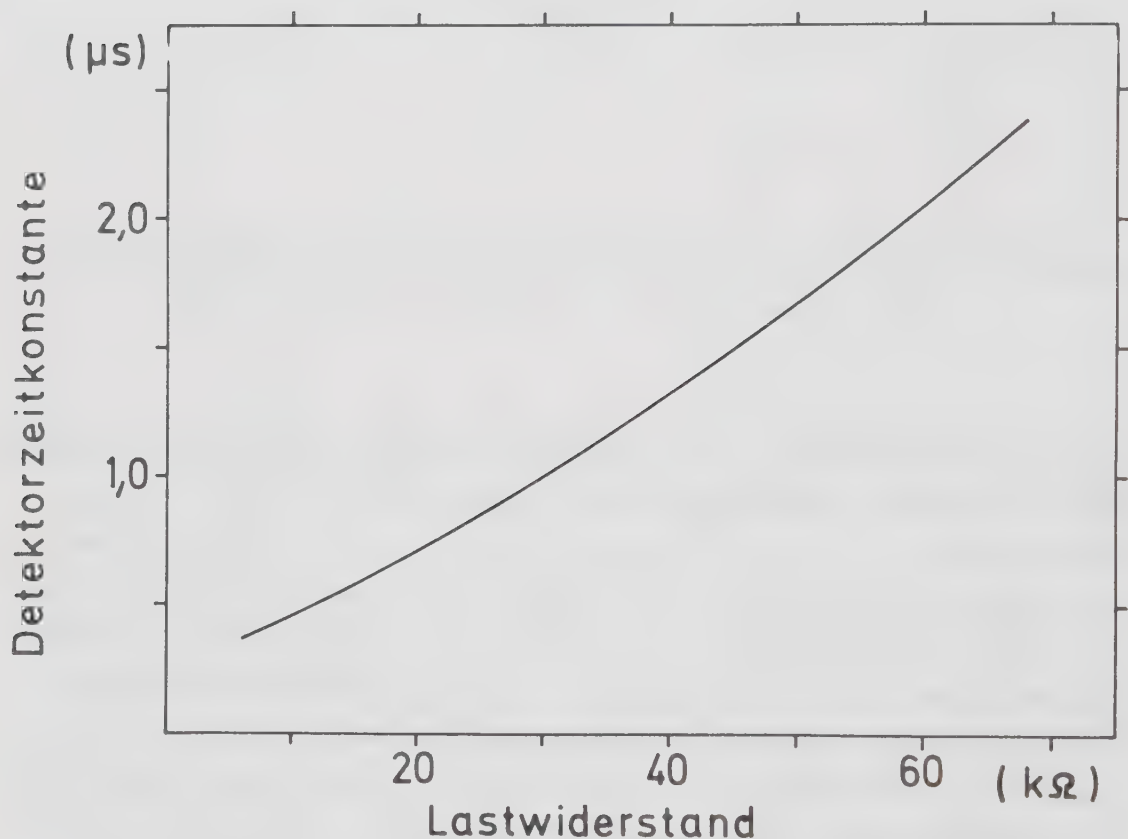


Abb. 10: Gemessene Zeitkonstante des Detektionssystems incl. Vorverstärker in Abhängigkeit des Lastwiderstandes.

Die Detektionsempfindlichkeit wurde mit Hilfe der Daten abgeschätzt, die das von der Firma mitgelieferte Testblatt enthielt. Für die oben genannte Anstiegszeit von $1\text{ }\mu\text{s}$ resultierte eine Signalspannung von $0.3\text{ }\mu\text{V}$ bei einem typischen Wert von 10 nW für die eingestrahlte Fluoreszenzleistung.

An den Vorverstärker wurden hohe Anforderungen gestellt. Er musste eine geringe Rauschspannung besitzen, die weniger als das Widerstandsrauschen des Eingangskreises betrug (Rauschzahl ca. 1), also $< 23\text{ }\mu\text{V}_{\text{rms}}$ bei einem Widerstand von $15\text{ k}\Omega$ und einer Bandbreite B von 2 MHz ($U_{\text{rms}}^2 = 4kTBR$). Dann durfte der Eingang nur eine kleine Kapazität von einigen pF aufweisen, um die Zeitauflösung nicht zu verschlechtern. Ausserdem musste er einen hohen Eingangswiderstand von mindestens $1\text{ M}\Omega$ besitzen, um eine leistungslose Verstärkung zu ermöglichen. Des weiteren wurde ein Frequenzgang bis zu 1 MHz verlangt. Um elektrische Einsteuungen zu vermeiden, durfte der Vorverstärker nicht mit Netzspannung versorgt werden, sondern musste mit Batterien betrieben und in einem abgeschirmten Kästchen untergebracht werden.

Ein käufliches Gerät, das diesen Anforderungen genügt hätte, konnte nicht gefunden werden. Deshalb wurde ein Vorverstärker nach dem Schaltbild in Abb. 11 aufgebaut, das der Referenz /29/ entnommen wurde. Der Verstärkereingang ist mit einem Feldeffekttransistor ausgerüstet, der folgende Eigenschaften besitzt:

- Eingangswiderstand $\geq 50\text{ M}\Omega$
- Eingangskapazität 3 pF
- Eingangsrauschspannung $2\text{ }\mu\text{V}_{\text{rms}}$ bei 1 MHz Bandbreite
- Obere Grenzfrequenz in dieser Schaltung 2 MHz .

Durch eine Abschirmung mit Silberblech konnte die Einstrahlung von elektromagnetischen Störwellen verhindert werden, die bei der Blitzlampenentladung und durch den

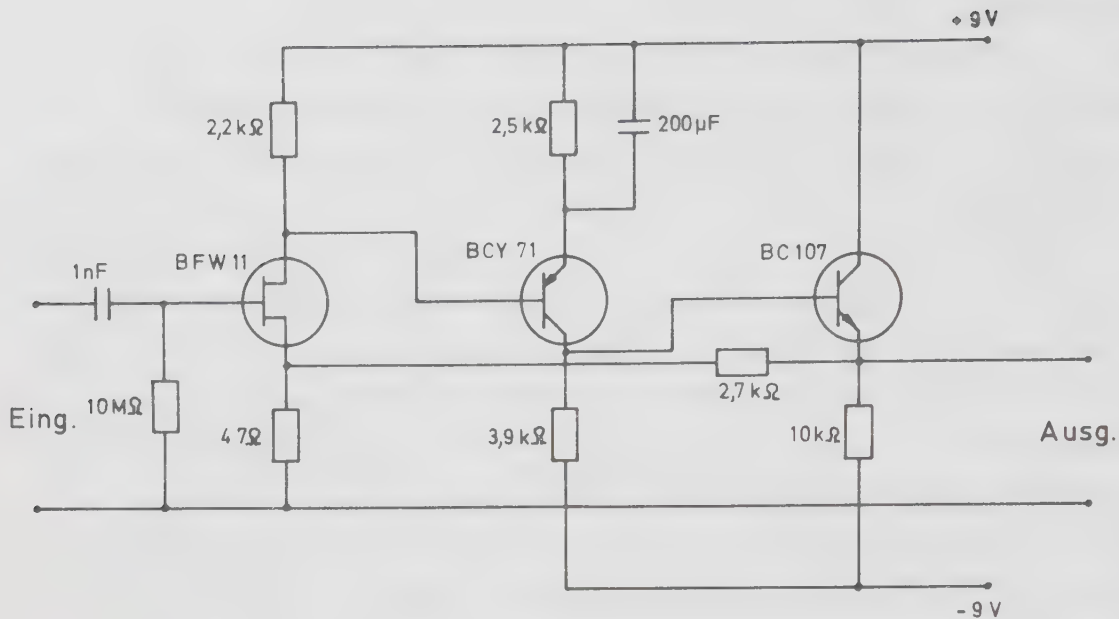


Abb. 11: Schaltbild des Vorverstärkers nach /29/:

Q-Switch-Hochfrequenz-Generator des Nd-YAG-Lasers entstehen. Der weitere Weg der elektronischen Signale nach dem Vorverstärker ist in Abb. 5 zu erkennen.

Aus den letzten beiden Abschnitten ging hervor, dass das Ausgangssignal des Detektors um zwei Größenordnungen kleiner ist als das Rauschen des Verstärkereingangskreises. Um den zeitlichen Verlauf der Fluoreszenz messen zu können, muss deshalb nach der Digitalisierung des Signals eine Mittelung vorgenommen werden. Zu diesem Zweck wird das Ausgangssignal des Vorverstärkers nach dem Durchgang durch einen weiteren Verstärker (Tektronix AM 502) mit einem Transient Recorder (Biomation 8100) digitalisiert und als Zeitfunktion in 2048 Kanälen kurzzeitig gespeichert. Durch die Wahl verschiedener Zeiteinheiten liess sich der Zeitbereich zwischen $20\mu\text{s}$ und 20s einstellen. Der kleinste Wert genügte zur Aufnahme von Signalen mit einer Anstiegszeit von $1\mu\text{s}$.

Der Bezugspunkt der Zeitmessung durfte sich während der Messung nicht verändern. Zur Definierung der Anfangszeit eignete sich am besten der Laserpuls. Deshalb wurde ein Linsenreflex des Nd-YAG-Laserstrahls mit einer Photodiode gemessen. Das elektrische Diodensignal wurde dann dazu verwendet, den Transient Recorder zu triggern.

Nach der Digitalisierung und Speicherung erfolgte die Übertragung in einen Vielkanalanalysator (Canberra 8100), abgekürzt VKA, in dem die Amplitudenwerte pro Kanal aufsummiert werden (vergl. Abb. 5). Weil der Anregungslaser eine Pulsrepetitionsrate von 75 Hz besass, konnte zur Aufnahme und Mittelung der digitalisierten Amplitudenwerte nicht der Laborcomputer eingesetzt werden. Die notwendige Datengeschwindigkeit hätte dessen Kapazität überstiegen.

Zur Steuerung des synchronen Datentransfers musste ein Interface gebaut werden, das die Flagpulse des Transient Recorders aufnimmt und mit Commandpulsen beantwortet und den VKA ansteuert.

Die Digitalwerte des Transient Recorders werden durch einen Digital-Analog-Wandler und einen Spannungs-Frequenz-Wandler (VFC) in einen rechteckförmigen Wellenzug transformiert, dessen Pulse der VKA auszählen kann. Die Repetitionsrate des Lasers begrenzte die Übertragungszeit pro Laserschuss auf 13 ms. Deswegen wurden im Takte von $10\text{ }\mu\text{s}$ je zwei Kanäle des Transient Recorders in einen VKA-Kanal gespeist, so dass eine Fluoreszenzkurve aus 1024 Messpunkten bestand.

Die Anzahl der Rechteckpulse, die bei der maximalen VFC-Frequenz während einer Taktzeit abgegeben werden, bestimmt die Amplitudenauflösung des VKA; sie beträgt 15 % der Maximalamplitude. Diese Auflösung erlaubt jedoch auch Nutzsignale zu messen, die kleiner als die Amplitudenauflösung sind, da das dem Nutzsignal überlagerte Rauschen die Digitalisierungsgrenzen in statistischer Weise

verschiebt, so dass das Nutzsignal erfasst und herausgemittelt werden kann. Tests, in denen ein elektronisch generiertes Signal mit Rauschen überlagert wurde, bestätigten dies. Bei vorgegebenem Signal-Rausch-Verhältnis von z.B. 1:100 wurde nach der Addition von 10'000 Signalen die erforderliche Amplitude erreicht, die einem Signal-Rausch-Verhältnis von 1:1 entspricht. Dies ergibt sich aus der Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses mit der Wurzel aus der Anzahl Additionen.

In Abb. 12 sind vier Fotos von Fluoreszenzsignalen zusammengestellt. Das erste zeigt ein einzelnes Fluoreszenzsignal,

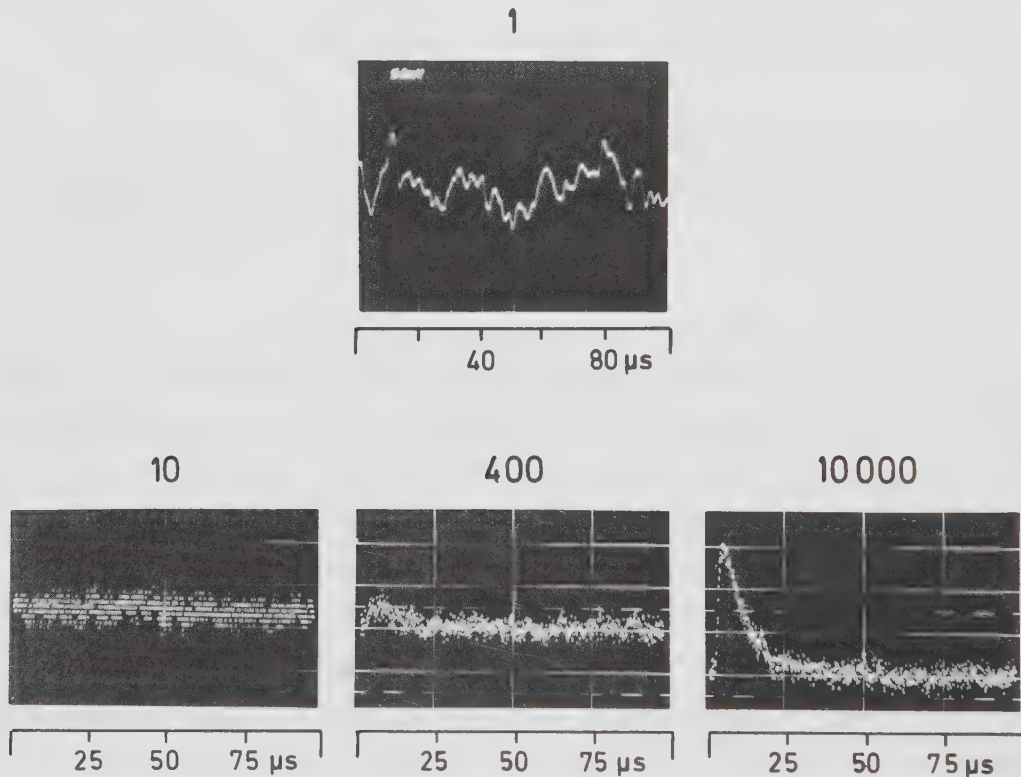


Abb. 12: Das Rauschen auf Fluoreszenzsignalen:
oben ein Monitorbild nach einem einzelnen
Laserschuss, unten VKA-Aufnahmen nach Mittelung
über 10, 400, bzw. 10'000 Laserschüsse.

so wie es im Monitor des Transient Recorders sichtbar wird. Im Bild links in der unteren Reihe sind 10 Signale aufsummiert; das eigentliche Fluoreszenzsignal ist jedoch immer noch im Rauschen verborgen. In der Mitte und rechts sind 400 bzw. 10'000 Signale aufaddiert; die Fluoreszenz tritt aus dem Rauschen hervor, bzw. ihre Form wird erkennbar. Das Signal-Rausch-Verhältnis verbesserte sich von 1:1 im mittleren auf 5:1 im rechten Bild, wie man aus der Statistik erwarten sollte.

VI. Die Messungen und ihre Auswertung

Um das Relaxationsverhalten von Äthylen zu untersuchen, wurde die CH-Streckschwingung ν_{11} bei 3000 cm^{-1} angeregt und die Besetzungsänderungen der CH_2 -Biegeschwingung ν_{12} und der CH_2 -Kippschwingung ν_7 gemessen. ν_{12} (1444 cm^{-1}) liegt im mittleren und ν_7 (949 cm^{-1}) liegt im unteren Energiebereich. Zum Zwecke einer optimalen Anregung der Moleküle wurde die ν_{11} -Vibrationsbande mit der Laserlinie des OPO durchfahren. Dann wurde der Laser auf die stärkste Absorptionslinie, auf den Q-Zweig, gesetzt und durch Temperaturregulierung auf dieser Wellenlänge gehalten, wobei notfalls die Messung unterbrochen wurde, wenn keine genügende Absorption gewährleistet war.

Die Messungen der ν_7 -Fluoreszenz (Wellenlänge $10.5\text{ }\mu\text{m}$) wurden mit der kubischen Zelle durchgeführt. Die Weglänge des Laserstrahls in dieser Zelle ermöglichte es, bei einem Äthyldruck von 1.5 Torr zwei Drittel der eingestrahlten Laserpulsenergie zu absorbieren. Bei diesem Druck betrug daher der Anteil der angeregten Moleküle im bestrahlten Volumen ca. 0.1 %. Für Messungen an Äthylen allein betrugen die Gasdrucke 0.8 bis 3.0 Torr. Für die Äthylen-Edelgas-Messungen wurden Gemische mit festem Äthylenpartialdruck von 1.5 Torr und mit verschiedenen Edelgaspartialdrucken von 1 bis 20 Torr verwendet. Um Fluoreszenzkurven mit einem Signal-Rausch-Verhältnis von 10:1 zu erhalten, musste über 100'000 Einzelsignale gemittelt werden.

Die Fluoreszenzstärke der ν_{12} -Schwingung (Wellenlänge $6.9\text{ }\mu\text{m}$) ist um einen Faktor 5 geringer als die der ν_7 -Schwingung. Die Paraboloidzelle, die eine grössere Fluoreszenzausbeute ermöglicht, musste deshalb für die ν_{12} -Messungen benützt werden. Durch die Fokussierung des Laserstrahls auf einen Durchmesser von 0.1 bis 0.2 mm wurde der Anteil der angeregten Teilchen im Fokus auf

ca. 5 % erhöht. Die v_{12} -Messungen wurden mit Äthylen-
drucken von 1 bis 3 Torr durchgeführt. Es musste das
Signal von 500'000 Laserpulsen gemittelt werden, um ein
hinreichend gutes Signal-Rausch-Verhältnis zu erhalten.
Wegen der begrenzten Zeitauflösung des Detektionssystems
konnte der Signalanstieg bei der v_{12} -Fluoreszenz nicht
vollständig aufgelöst werden.

1. Messungen der v_7 -Fluoreszenz

In Abb. 13 sind die Signalkomponenten der v_7 -Fluoreszenz
mit Bildern illustriert, die bei Messungen mit 1 Torr
aufgenommen wurden. Das Signal steigt nach dem Laserpuls
schnell an und zerfällt dann mit zwei verschiedenen Zeit-
konstanten. Der Anstieg, der in Abb. 13a zeitlich aufge-
löst ist, wird als das Anwachsen der v_7 -Besetzung durch
V-V-Relaxation interpretiert. Der schnellere der beiden
exponentiellen Zerfälle (Abb. 13b) beschreibt die Ent-
leerung des v_7 -Niveaus durch die V-T/R-Relaxation. Die
dritte Komponente (Abb. 13c) wird durch die Temperatur-
erhöhung des bestrahlten Volumens verursacht, die durch
Wärmeleitung und durch Teilchendiffusion wieder abgebaut
wird.

Das Amplitudenverhältnis zwischen dem Diffusionsbeitrag
und der Signalspitze beträgt 15 bis 20 % (vergl. Abb. 13b).
In Abb. 13c ist dieses Verhältnis nicht korrekt wiederge-
geben, weil die Intensität der Signalspitze durch eine
geringere Zeitauflösung vermindert wurde.

Die reziproken Zeitkonstanten der Signalkomponenten er-
geben die entsprechenden Raten. Die V-V-Relaxationsrate
und die V-T/R-Relaxationsrate sind zum Äthyldruck pro-
portional. Hingegen ist beim Diffusionsbeitrag die Zeit-
konstante zum Druck proportional. Zur Demonstration der
Druckabhängigkeiten wurden in Abb. 14 Messkurven für zwei

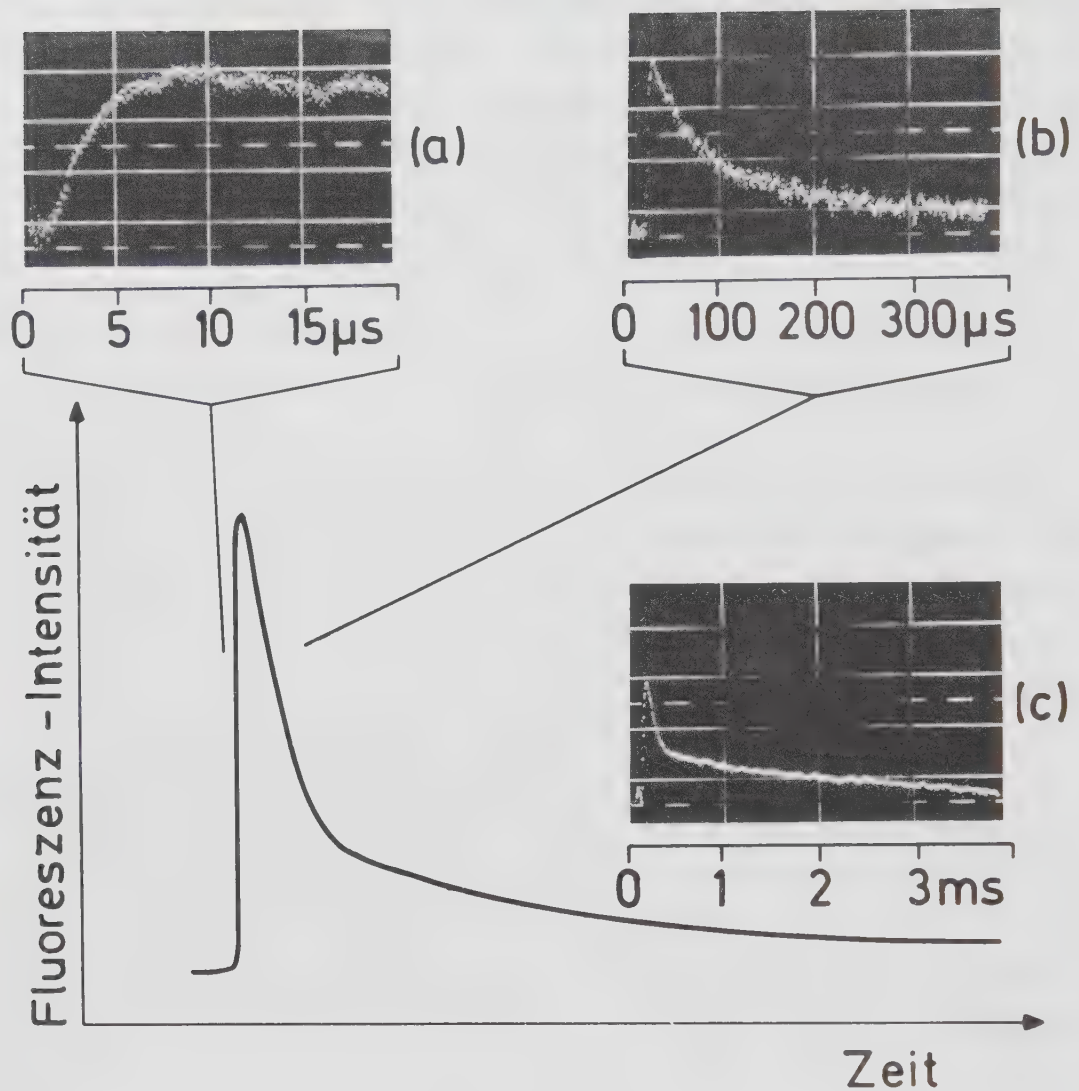


Abb. 13: Messkurven der v_7 -Fluoreszenz bei 1 Torr Äthylen: a Anstieg, b schneller Zerfall, c langsamer Zerfall (Die Intensität der Signalspitze ist durch eine erhöhte Detektionszeitkonstante vermindert.).

verschiedene Drucke zusammengestellt. Die linke Spalte enthält Messungen mit 1 Torr Äthylen, die rechte Spalte mit 3 Torr. Zeilenweise sind je zwei Messungen des

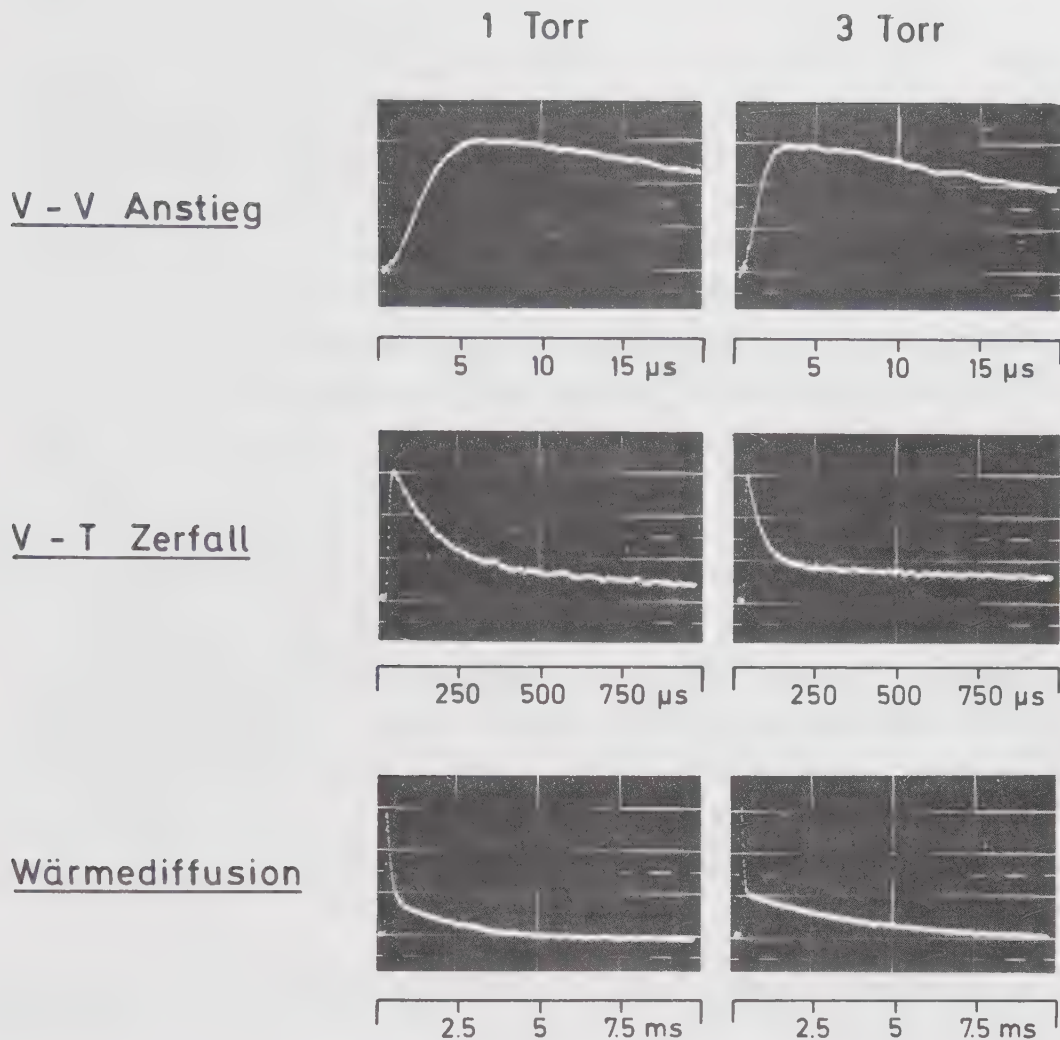


Abb. 14: Druckabhängigkeit der Zeitkonstanten der v_7 -Fluoreszenz:
Messkurven mit verschiedenen Zeitbereichen für den V-V-Anstieg, für den V-T/R-Zerfall und für den Wärmeausgleich mit der Gefäßswand bei Äthylendruck von 1 und 3 Torr.

Fluoreszenzanstieges oben, des schnellen Zerfalls in der Mitte und des langsamen Zerfalls unten nebeneinander gestellt. Die Zeitbereiche der Messkurven betragen 20 μ s,

1 ms, bzw. 10 ms.

Nach den Messungen mit reinem Äthylen wurden solche mit Äthylen-Edelgas-Gemischen durchgeführt, um die Abhängigkeit der Relaxationsraten vom Partialdruck des beigefügten Edelgases zu bestimmen. In diesen Messungen bestand das Fluoreszenzsignal nur aus zwei Komponenten, nämlich aus dem Anstieg, der durch die V-V-Relaxation bedingt ist, und aus dem Zerfall, der durch die V-T/R-Relaxation verursacht wird. Der langsame Zerfall des Diffusionsbeitrages wurde jedoch unterdrückt, weil das beigefügte Edelgas die Wärmekapazität des Gemisches stark erhöhte und dadurch die Temperaturerhöhung auf einen kleinen Betrag reduzierte, der geringer als das Signalrauschen ist. Abb. 15 zeigt zwei Fluoreszenzmessungen mit 4 Torr Äthylen, bzw. mit einem Gemisch von 4 Torr Äthylen und 20 Torr Xenon. Der Diffusionsbeitrag,

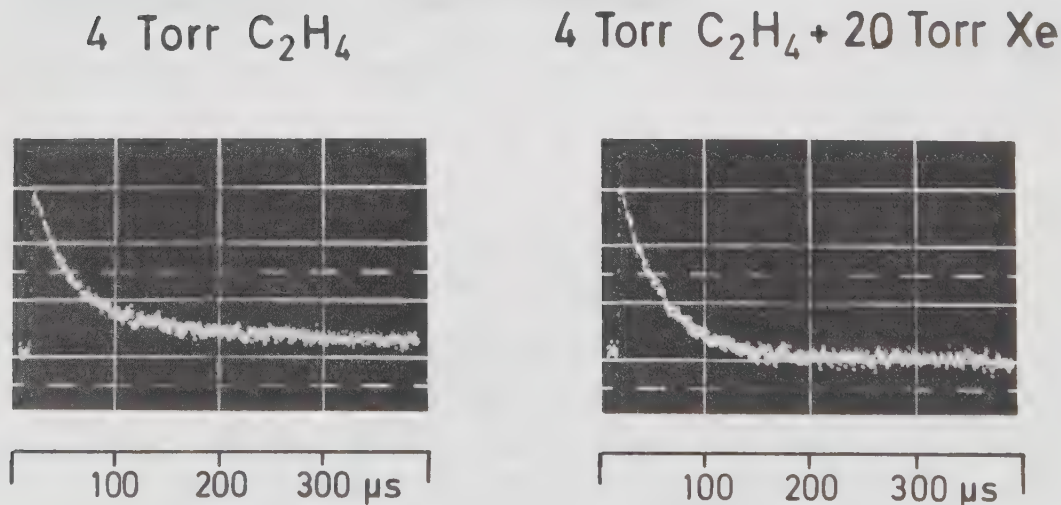


Abb. 15: Unterdrückung des Diffusionsbeitrages der v_7 -Fluoreszenz durch Edelgasbeimischung.

der im linken Bild noch sichtbar ist, ist im rechten nicht mehr erkennbar.

2. Messungen der v_{12} -Fluoreszenz

Die gemessenen Fluoreszenzsignale bestanden wiederum aus drei Komponenten, nämlich aus einem Anstieg und zwei exponentiellen Zerfällen. Der Signalverlauf ist in den Messkurven der Abb. 16 erkennbar. Der Anstieg und der schnelle Zerfall entsprechen der Besetzung bzw. der Entleerung des v_{12} -Niveaus durch die V-V-Relaxation. Der langsame Zerfall stellt die Entleerung des v_{12} -Niveaus durch die V-T/R-Relaxation dar.

Um die Druckabhängigkeit der V-V-Zerfallsrate zu demonstrieren, werden in Abb. 16 Messkurven zu zwei verschiedenen Äthylendrucken gezeigt. Die Zeitauflösung des Detektionssystems reichte aus, um die Zeitkonstanten der schnellen Zerfallskomponente zu messen und damit die

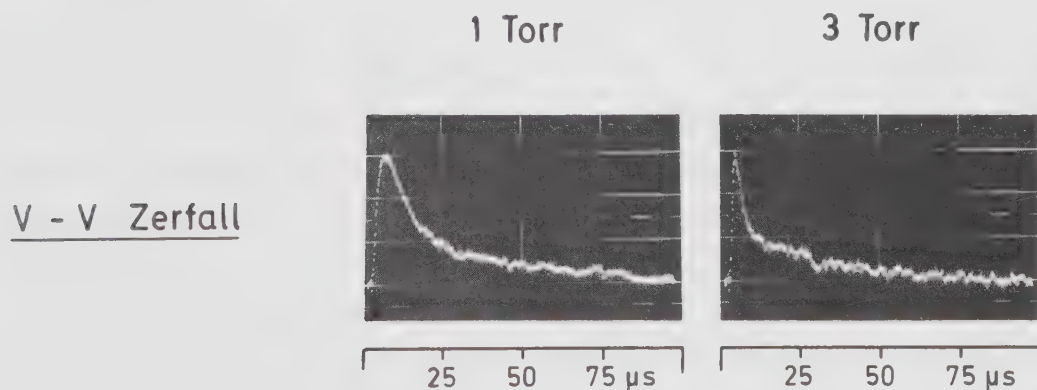


Abb. 16: Messkurven der v_{12} -Fluoreszenz,
Druckabhängigkeit der V-V-Zerfallsrate.

V-V-Relaxationsraten der v_{12} -Entleerung zu bestimmen.

Der Fluoreszenzanstieg konnte jedoch zeitlich nicht aufgelöst werden, weil eine Verbesserung der Zeitauflösung die Detektionsempfindlichkeit zu stark vermindert hätte. Um die Detektionsempfindlichkeit soweit als möglich der Fluoreszenzintensität anzupassen, mussten verschiedene Detektionszeitkonstanten in Kauf genommen werden. Daraus erklärt sich eine scheinbare Abhängigkeit der Anstiegszeit vom Druck.

Das Auftreten der langsamen Zerfallskomponente im v_{12} -Fluoreszenzsignal wird durch die V-T/R-Relaxation verursacht. Die Zeitkonstanten dieses Zerfalles stimmen mit jenen der v_7 -Messungen innerhalb der Fehlergrenzen überein. Obwohl der eigentliche V-T/R-Relaxationsübergang von einer tiefer liegenden Schwingung ausgeht, wird deren Entleerung durch den schnellen V-V-Energieaustausch auch auf die v_{12} -Schwingung übertragen.

Das bedeutet, dass die v_{12} -Fluoreszenz nach dem Zeitbereich der V-V-Relaxation denselben Verlauf nehmen sollte wie die v_7 -Fluoreszenz. Deshalb muss das v_{12} -Fluoreszenzsignal auch einen Untergrund enthalten, der dem Diffusionsbeitrag der v_7 -Messungen entspricht. Dieser Beitrag konnte tatsächlich in einer weiteren Messreihe mit erhöhter Detektionsempfindlichkeit festgestellt werden.

3. Auswertung

Nach der Messung lagen die Fluoreszenzkurven im Vielkanalanalysator in digitaler Form vor. Sie wurden von dort über eine Datenleitung in den Laborrechner (PDP 11/40 von der Firma DEC) zur weiteren Auswertung übertragen.

Wie weiter unten noch näher beschrieben wird, können die Fluoreszenzkurven durch Summen und Differenzen von Exponentialfunktionen dargestellt werden. Um die Zeitkonstanten der Exponentialfunktionen zu ermitteln, musste zuerst der dem Fluoreszenzverlauf entsprechende Funktionstyp bestimmt werden. Dann wurden die Raten (d.h. die reziproken Zeitkonstanten) und die anderen Funktionsparameter in einem iterativen Näherungsverfahren solange verändert, bis die Abweichungen der Messpunkte von der Funktion minimal wurden. Dazu wurde das Anpassungsverfahren der Methode der kleinsten Quadrate (Least-Squares-Fit) verwendet und in einem Rechnerprogramm eingesetzt.

Beim Erstellen der Fortran-Programme konnte auf einen Least-Squares-Fit-Algorithmus aus der Literatur /30/ zurückgegriffen werden, der sich für jede Anpassungsfunktion anwenden lässt.

Ein anderer Teil des Programmsystems bestand aus einer Kontroll- und Eingabeprozedur, mit der die Ausführung bestimmter Operationen gestartet wurde, und mit der die Werte von Programmvariablen wie Funktionstyp, Parameteranfangswerte für die erste Iteration, Anzahl Iterationen, Zeitachse u.a. definiert werden konnte. Im Fitprogramm war auch die Möglichkeit vorgesehen, Messpunkte nach vorgegebenen Fluoreszenzfunktionen mit überlagertem Rauschen zu berechnen. An diese Messkurven konnten dann Exponentialfunktionen zu Testzwecken angepasst werden.

Ein weiteres Computerprogramm erlaubte es, die Messkurven zusammen mit der angepassten Funktion auf einem Bildschirmterminal darzustellen. Dadurch liess sich die Güte der Anpassung überprüfen.

Weil sich der Verlauf der Fluoreszenzsignale aus mehreren Komponenten zusammensetzt, musste erst untersucht werden, welche Funktionen die Besetzung und die Entleerung der Vibrationsniveaus beschreiben.

Für die Bestimmung der v_7 -Anstiegsraten a_V ist das folgende Modell geeignet: Nach der Besetzung des v_{11} -Niveaus durch den Laserpuls wird das v_7 -Niveau durch V-V-Relaxationsübergänge von mehreren anderen Niveaus besetzt. Die Relaxationsbeiträge dieser Niveaus werden näherungsweise in eine exponentiell abfallende Dichtefunktion $n_B(t)$ mit der Rate a_V und der Amplitude c_B zusammengefasst:

$$n_B(t) = c_B \cdot \exp(-a_V t).$$

Gleichzeitig mit der Besetzung setzt auch die Entleerung des v_7 -Niveaus durch die V-T/R-Relaxation mit einer Rate a_T ein. Unter diesen Voraussetzungen erhält man für die v_7 -Niveaudichte $n_7(t)$ die folgende Differentialgleichung und ihre Lösung unter der Anfangsbedingung $n_7(0) = 0$:

$$\text{DG : } \dot{n}_7 = -a_T \cdot n_7 + a_V \cdot n_B, \quad n_7(0) = 0$$

$$\text{Lsg: } n_7 = c_B \cdot \frac{a_V}{a_V - a_T} [\exp(-a_T t) - \exp(-a_V t)] .$$

Die Abnahme von n_7 durch den Diffusionsbeitrag kann man hier vernachlässigen, da diese Rate um drei Grössenordnungen kleiner als die gesuchte Rate a_V ist. Die Grösse n_7 stellt nicht die gesamte v_7 -Dichte dar, sondern nur den Anteil, der über die thermische Besetzung hinausgeht.

Um bei der v_{12} -Fluoreszenz die Rate b_V der V-V-Zerfallskomponente zu bestimmen, wurde eine andere Signalfunktion benötigt. Unter der Bedingung, dass der wirkliche Fluoreszenzanstieg schneller als die Detektionsanstiegszeit ist, kann man folgende v_{12} -Niveaudichte ansetzen:

$$n_{12}(t) = d_V \cdot \exp(-b_V t) + d_T \cdot \exp(-b_T t).$$

Die beiden abfallenden Exponentialfunktionen stellen den V-V-Zerfall und den V-T/R-Zerfall mit den Raten b_V bzw. b_T dar (d_V und d_T sind die dazugehörigen Amplituden).

Die zu messenden Fluoreszenzsignale werden jedoch unter dem Einfluss des Detektionssystems verändert und folgen nicht exakt dem zeitlichen Verlauf der Besetzungsdichten $n_7(t)$ und $n_{12}(t)$; die Zeitkonstante des Detektionssystems begrenzt die messbaren Signalanstiegszeiten zu kürzeren Zeiten hin. Bei der Fluoreszenzmessung treten daher die geänderten Signalfunktionen $N_7(t)$ und $N_{12}(t)$ auf, die sich als Faltung von $n_7(t)$ und $n_{12}(t)$ mit einer Funktion $h(t)$ beschreiben lassen /31/:

$$N_i(t) = \int_0^t h(t-t') \cdot n_i(t') dt', \quad i = 7 \text{ oder } 12.$$

Die Funktion $h(t)$ stellt das Ausgangssignal des Detektionssystems bei einem stossförmigen Eingangssignal (idealisiert durch die Dirac'sche Deltafunktion) dar. Im vorliegenden Fall wird für das Detektionssystem näherungsweise ein RC-Parallelkreis mit einer Zeitkonstanten T_D angesetzt. Dann lautet die Funktion $h(t)$:

$$h(t) = a_D \cdot \exp(-a_D t), \quad a_D = 1/T_D.$$

Die Ausführung der Faltungsintegrale ergibt die Funktionen $N_7(t)$ und $N_{12}(t)$, die den gemessenen, durch das Detektionssystem geänderten Signalfunktionen entsprechen:

$$N_7(t) = c_B \cdot \frac{a_D \cdot a_V}{a_V - a_T} \cdot \left[\frac{\exp(-a_T t) - \exp(-a_D t)}{a_D - a_T} - \frac{\exp(-a_V t) - \exp(-a_D t)}{a_D - a_V} \right],$$

$$N_{12}(t) = \frac{a_D \cdot d_V}{a_D - b_V} \cdot \exp(-b_V t) + \frac{a_D \cdot d_T}{a_D - b_T} \cdot \exp(-b_T t) - \left(\frac{a_D \cdot d_V}{a_D - b_V} + \frac{a_D \cdot d_T}{a_D - b_T} \right) \cdot \exp(-a_D t).$$

Nachdem nun die Signalfunktionen für die v_7 - und die v_{12} -Fluoreszenz bekannt sind, könnten sie für die Auswertung der Messungen mit Hilfe des Fitverfahrens verwendet werden. Das Signal-Rausch-Verhältnis der Messkurven reichte jedoch mit Ausnahme weniger v_{12} -Fluoreszenzkurven nicht aus, um die Funktionen $N_7(t)$ und $N_{12}(t)$ an die Kurven anzupassen. Deshalb wurden bei der Auswertung die Funktionen $n_7(t)$ und $n_{12}(t)$, die weniger Anpassungsparameter aufweisen, verwendet. Die Funktionen $N_7(t)$ und $N_{12}(t)$ wurden in einem Korrekturverfahren benützt, um den Einfluss des Detektionssystems nachträglich zu berücksichtigen. Im Folgenden sollen nun das Korrekturverfahren und die Kurvenanpassung für die v_7 -Fluoreszenz und daran anschliessend für die v_{12} -Fluoreszenz beschrieben werden.

Mit der Gleichung für $N_7(t)$ wurden zunächst Fluoreszenzkurven mit vorgegebener Anstiegsrate a_V und Detektionszeitkonstante T_D berechnet und durch Addition von normalverteilten Zufallszahlen mit einem Rauschen überlagert. An diese berechneten Kurven wurde auf die gleiche Weise wie bei den gemessenen Fluoreszenzkurven die Signalfunktion $n_7(t)$ angepasst. Dadurch gewann man eine Zuordnung

zwischen den 'gemessenen' Raten a_V' und den wahren Raten a_V . In Abb. 17 ist sie für zwei verschiedene Detektionszeitkonstanten aufgetragen. Die Kurve a gilt für eine Zeitkonstante von $1.08 \mu s$, die Kurve b für eine von $0.58 \mu s$. Die Lastwiderstände für diese Zeitkonstanten betrugen $33 k\Omega$ bzw. $15 k\Omega$. Die Unsicherheit der Zuordnung, die durch

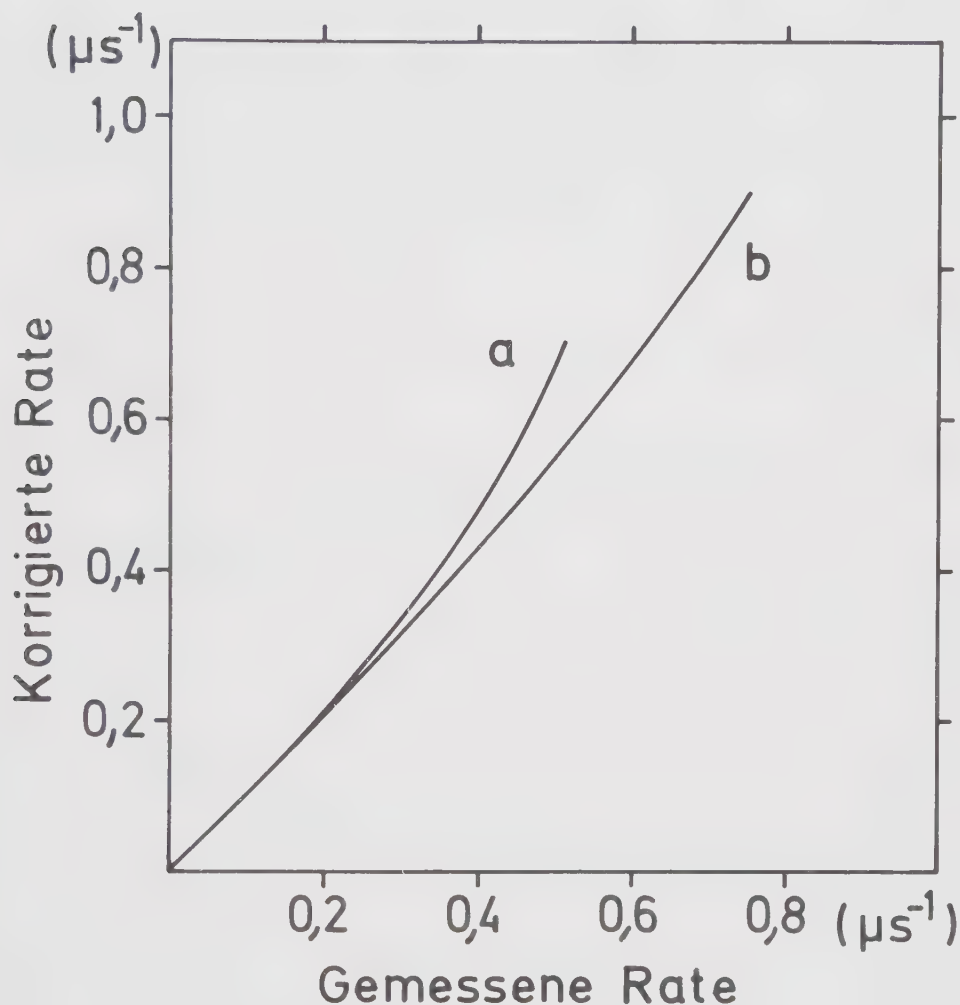


Abb. 17: Zuordnung zwischen korrigierter und gemessener Rate durch Simulation von Fluoreszenzsignalen: a mit einem Lastwiderstand von $33 k\Omega$, b mit $15 k\Omega$.

das Rauschen der berechneten Fluoreszenzkurven bedingt ist, beträgt 2 % der korrigierten Rate. Dieser Wert ist als Standardabweichung zu verstehen.

Die Zuordnungskurven der Abb. 17 erlaubten es nun, die Funktion $n_7(t)$ zur Anpassung an die Fluoreszenzkurven der v_7 -Anstiegsmessungen zu benützen und erst danach die Korrektur für die begrenzte Zeitauflösung des Detektionssystems vorzunehmen. Die Raten der Funktion $n_7(t)$, die aus der Differenz zweier Exponentialfunktionen besteht, wurden mit dem weiter oben beschriebenen Fitprogramm berechnet. Abb. 18 zeigt eine Fluoreszenzkurve (Messpunkte) und die dazugehörige, angepasste Signalfunktion (durchgezogene Linie), die vom Bildschirm des Rechnerterminals

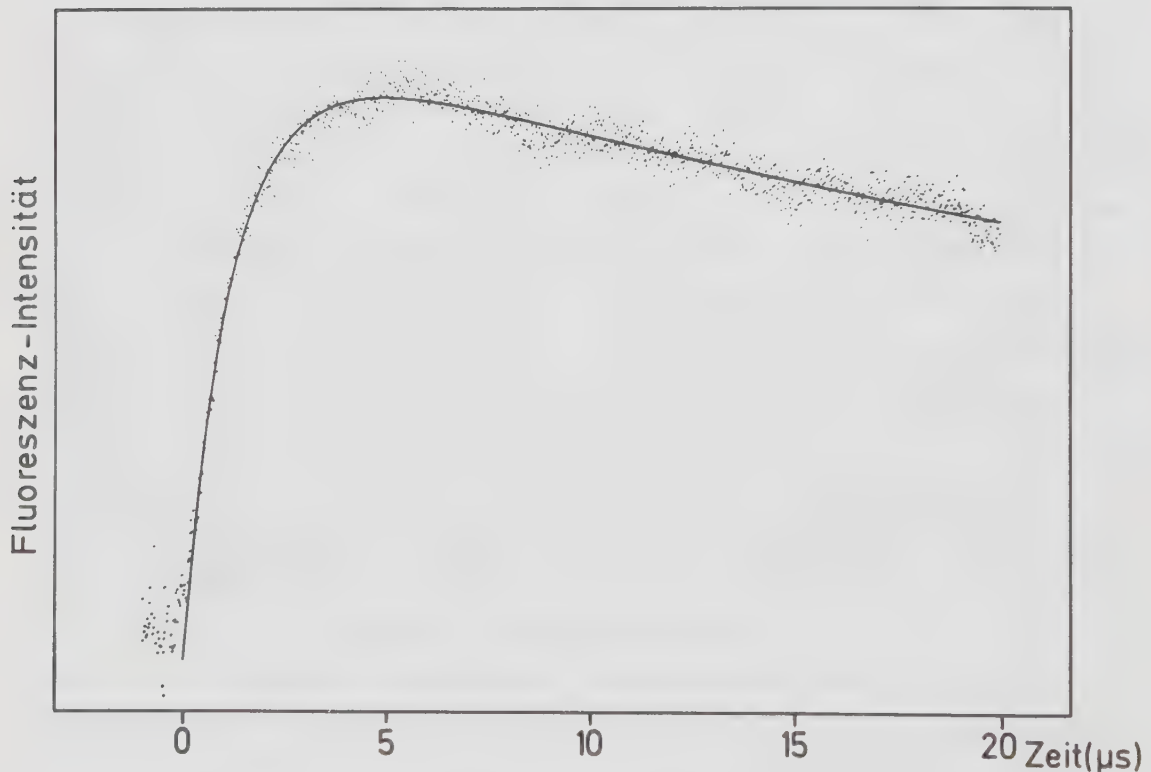


Abb. 18: Fluoreszenzkurve des v_7 -Anstiegs mit angepasster Signalfunktion.

fotographiert wurden. Die Übereinstimmung von Funktion und Kurve ist gut mit Ausnahme des Anfangs. Dort erkennt man den Einfluss der Detektionszeitkonstanten, der eine Verzögerung der Fluoreszenz von ungefähr $0.5 \mu\text{s}$ bewirkt. Der Fluoreszenzanstieg verläuft weniger steil als ein einfacher, exponentieller Anstieg.

Im Folgenden wird nun beschrieben, wie die Zerfallsraten der v_{12} -Fluoreszenz berechnet wurden. Unter den v_{12} -Fluoreszenzkurven gab es einige mit überdurchschnittlich hohem Signal-Rausch-Verhältnis, an die sich die Signalfunktion $N_{12}(t)$ anpassen liess. Abb. 19 zeigt eine solche

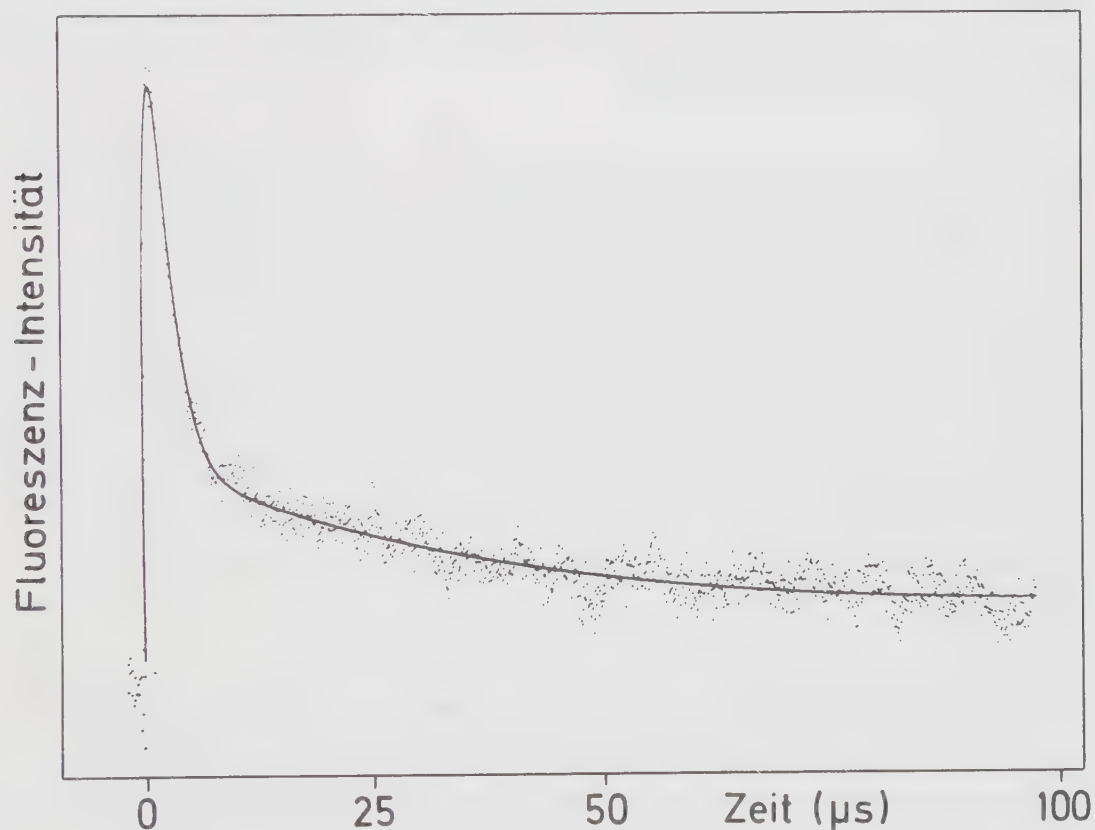


Abb. 19: v_{12} -Fluoreszenzkurve mit angepasster Signalfunktion $N_{12}(t)$.

Messkurve und die angepasste Signalfunktion $N_{12}(t)$, deren Übereinstimmung mit dem Verlauf der Messpunkte sehr gut ist. Den so berechneten Wert für die Rate b_v braucht man nicht mehr zu korrigieren, weil in der Funktion $N_{12}(t)$ der Einfluss des Detektionssystems schon berücksichtigt ist.

Bei den anderen Messkurven mit weniger gutem Signal-Rausch-Verhältnis war die Anpassung der Funktion $N_{12}(t)$ nicht möglich, weil das Iterationsverfahren des Fitprogramms infolge der vielen Anpassungsparameter nicht konvergierte. Deshalb wurde die v_{12} -Niveaudichte $n_{12}(t)$, die nur aus zwei Exponentialfunktionen besteht, zur Anpassung verwendet. Der Ursprung der Zeitachse musste dabei auf einen Zeitpunkt verschoben werden, wo die Messkurve das Signalmaximum schon durchlaufen hat. Das ist möglich, weil die zeitliche Verschiebung die Zeitkonstanten von Exponentialfunktionen nicht verändert.

Die bei dieser Anpassung gewonnenen Zerfallsraten mussten noch wegen der begrenzten Detektionsanstiegszeit korrigiert werden. Um wie bei den v_7 -Anstiegsmessungen eine Zuordnung zwischen gemessener und wahrer Rate zu erhalten, brauchte man hier keine Fluoreszenzkurven zu berechnen, sondern man konnte die Messkurven mit hohem Signal-Rausch-Verhältnis verwenden, deren wahre Zerfallsraten durch die Anpassung der Funktion $N_{12}(t)$ schon bekannt waren. An diese Kurven wurde die einfache Signalfunktion $n_{12}(t)$ angepasst.

Es stellte sich heraus, dass die Zuordnung zwischen den aus verschiedenen Verfahren resultierenden v_{12} -Zerfallsraten mit der Zuordnung in Abb. 17 übereinstimmte, die für Anstiegswerten ausgeführt worden war. Die Übereinstimmung konnte erwartet werden, da ja exponentielle Zerfälle sich nur durch das Vorzeichen von exponentiellen Anstiegen unterscheiden und demselben Einfluss des Detektionssystems unterliegen. Gleichzeitig bedeutete dies

eine experimentelle Bestätigung für die Zuordnungskurven der Abb. 17, die ja nur durch Rechnersimulation gewonnen wurden.

Die Messungen der V-T/R-Relaxationsrate und der Zeitkonstante des Diffusionsbeitrages konnten auf einfachere Weise ausgewertet werden. Zur Anpassung genügten zwei bzw. eine abfallende Exponentialfunktion. Die Korrektur für die Detektionsanstiegszeit erübrigte sich, weil die gemessenen Zeitkonstanten wesentlich grösser als die Detektionszeitkonstante waren.

VII. Messergebnisse

Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur $(20 \pm 3)^\circ\text{C}$ durchgeführt. In den folgenden Abschnitten werden die Ergebnisse der Fluoreszenzmessungen näher erläutert.

1. ν_7 -Fluoreszenz

1a. V-V-Besetzungsraten

Die Rate des V-V-Relaxationsprozesses, der eine Überbesetzung der ν_{11} -Vibration auf die ν_7 -Vibration überträgt, wurde für Äthylendrucke von 0.8 bis 3.0 Torr gemessen. Unterhalb dieses Druckbereiches wurde die Absorption des Laserstrahls zu schwach für Fluoreszenzmessungen. Bei höheren Drucken konnte nicht mehr gemessen werden, weil die zeitliche Auflösung des Detektionssystems nicht mehr ausreichte.

In Abb. 20 sind die resultierenden ν_7 -Besetzungsraten in Abhängigkeit vom Äthylendruck aufgetragen. Jeder eingezeichnete Messpunkt wurde aus mehreren Fluoreszenzkurven gewonnen, indem die angepassten Anstiegsraten mit der Korrektur der Detektionszeitkonstanten versehen und pro Druck gemittelt wurden. Der Fehlerbalken umfasst die Standardabweichung des Ratenmittelwertes und einen Fehlerbeitrag von 2 %, der die Unsicherheit der Zeitkorrektur angibt. Die Gerade, die durch die Messpunkte gelegt ist, und die Standardabweichungen ihrer Parameter wurden mit der Methode der kleinsten Quadrate (lineare Regression) ermittelt; der Geradenanstieg beträgt $(267 \pm 27) \text{ ms}^{-1} \text{ Torr}^{-1}$, das ergibt eine Anstiegszeitkonstante von $(3.75 \pm 0.38) \mu\text{s}$ bei 1 Torr. Die Besetzungsraten verhalten sich also wie erwartet linear zum Druck.

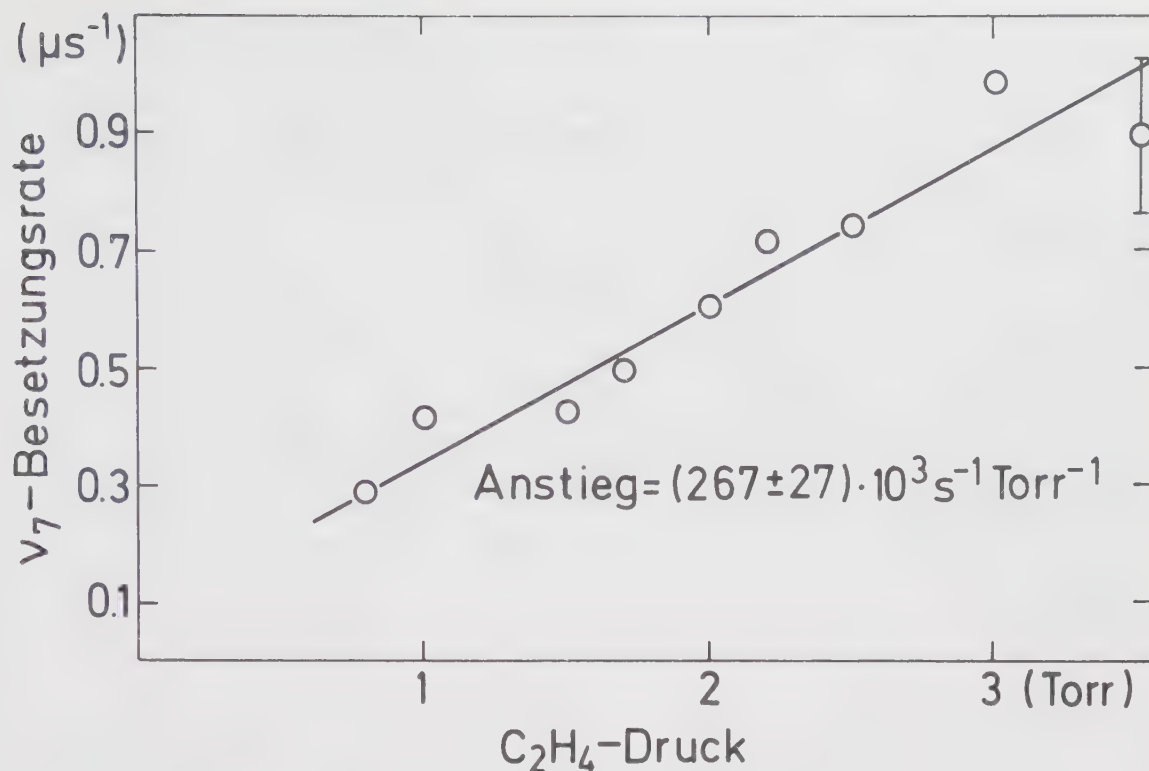


Abb. 20: Mittelwerte der v_7 -Besetzungsraten in Abhängigkeit des Äthylendruckes, Achsenabschnitt der Geraden $(0.07 \pm 0.08) \mu s^{-1}$.

In weiteren Messungen wurden dem Äthylen Edelgase beigemischt, um die v_7 -Besetzungsrate in Abhängigkeit des Edelgasanteils zu bestimmen. Dazu wurden die Edelgase Helium, Neon, Argon, Krypton und Xenon bei Partialdrucken zwischen 1 und 10 bzw. 20 Torr zu einem festen Äthylenpartialdruck von 1.5 Torr beigemischt. Die Fluoreszenzkurven wurden wie oben ausgewertet.

In Abb. 21 sind die v_7 -Besetzungsraten für verschiedene Argondrucke aufgetragen. Die ermittelte Gerade besitzt einen Anstieg von $(32.8 \pm 2.6) ms^{-1} Torr^{-1}$. Der Achsenabschnitt stimmt mit dem Wert der Besetzungsrate bei

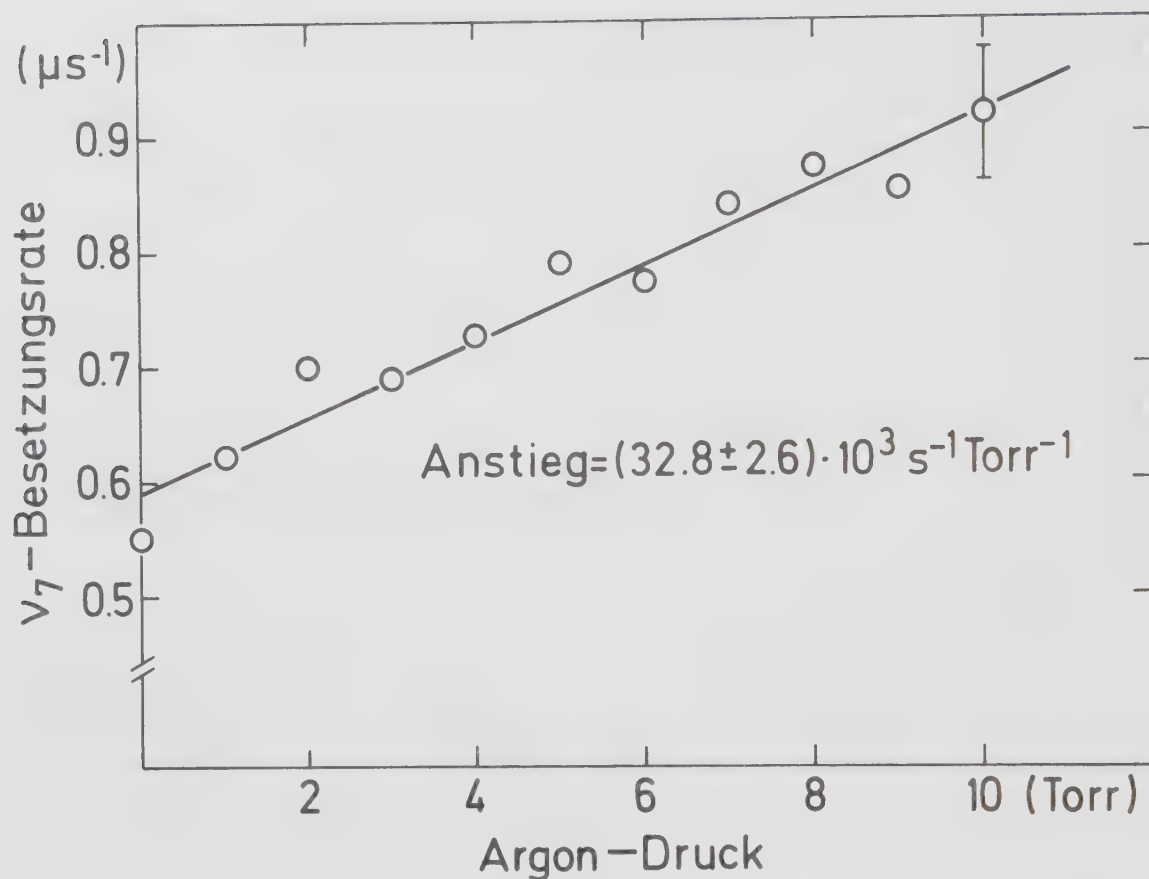


Abb. 21: Mittelwerte der v_7 -Besetzungsraten in Abhängigkeit des Argondruckes, Achsenabschnitt der Geraden $(0.59 \pm 0.03) \mu\text{s}^{-1}$.

1.5 Torr Äthylen in Abb. 20 insoweit überein, als der Unterschied zwischen beiden Werten gerade soviel wie die Summe ihrer statistischen Fehler (Standardabweichungen) beträgt. Ein möglicher Grund für einen Unterschied wäre in der Mischprozedur zu suchen, die eine Abweichung in Richtung eines höheren Äthylendruckes bewirken könnte.

Die Ergebnisse der Anstiegsmessungen der v_7 -Fluoreszenz von Äthylen und von Äthylen-Edelgas-Gemischen wurden in Tabelle 1 zusammengefasst. Die Spalte der Stosszahlen

Stoß-partner	Stoß-frequenz (s ⁻¹ Torr ⁻¹)	v ₇ -Besetzungs-rate (s ⁻¹ Torr ⁻¹)	Stoß-zahl	Fehler (s ⁻¹ Torr ⁻¹)
He	15.8 · 10 ⁶	13.8 · 10 ³	1145	2.7 · 10 ³
Ne	9.25 · 10 ⁶	16.2 · 10 ³	570	4.9 · 10 ³
Ar	10.4 · 10 ⁶	32.8 · 10 ³	317	2.6 · 10 ³
Kr	8.52 · 10 ⁶	34.7 · 10 ³	245	12.1 · 10 ³
Xe	9.11 · 10 ⁶	41.3 · 10 ³	220	6.2 · 10 ³
C ₂ H ₄	12.1 · 10 ⁶	267 · 10 ³	45	27 · 10 ³

Tabelle 1: v₇-Besetzungsraten und Stosszahlen für Stösse mit Äthylen und Edelgasen, Stossfrequenzen nach /22/.

gibt die mittlere Anzahl gaskinetischer Stösse an, die zwischen einem Äthylenmolekül und einem Teilchen des Stosspartners stattfinden, bis ein Relaxationsübergang eintritt. Die Stosszahlen sind die Quotienten aus gaskinetischer Stossfrequenz (zweite Tabellenspalte) und Besetzungsrate. Deren Fehler sind in der letzten Spalte enthalten.

1b. V-T/R-Entleerungsraten

Die Raten der V-T/R-Relaxation konnten an Hand der schnellen Zerfallskomponente der v_7 -Fluoreszenz untersucht werden. Zu diesem Zweck wurde eine Messreihe mit Äthylen im Druckbereich von 1 bis 8 Torr durchgeführt. Die Auswertung wurde wie im vorangehenden Kapitel beschrieben vorgenommen. Die resultierenden Raten wurden pro Druckwert gemittelt und im Raten-Druck-Diagramm der Abb. 22 aufgetragen. Die ermittelte Gerade besitzt einen Anstieg von $(6.53 \pm 0.19) \text{ ms}^{-1} \text{ Torr}^{-1}$, das ergibt eine Zeitkonstante von $(153 \pm 4) \text{ } \mu\text{s}$ bei 1 Torr. Dass

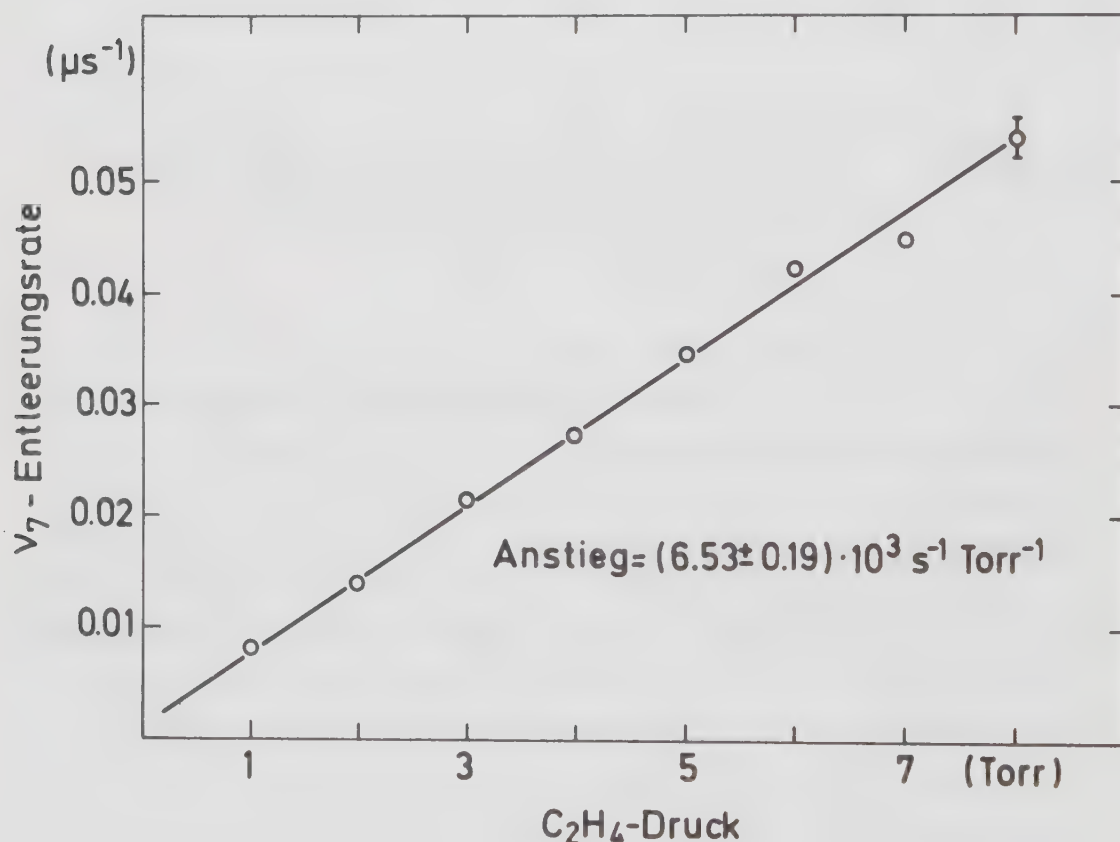


Abb. 22: Mittelwerte der v_7 -Entleerungsraten in Abhängigkeit des Äthylendruckes, Achsenabschnitt der Geraden $(1.6 \pm 1.0) \text{ ms}^{-1}$.

die Gerade nicht innerhalb der Fehlergrenzen durch den Ursprung geht (vergl. den Achsenabschnitt), muss auf den Einfluss des Diffusionsbeitrages zurückgeführt werden, der eine Erhöhung der V - T/R -Rate bewirkt und zu kleinen Drucken hin immer effektiver wird (vergl. S. 1318 in /20/).

In einer weiteren Messreihe wurde die Ratenabhängigkeit von der Argonbeimischung bestimmt. Dazu wurden Gasgemische aus Äthylen bei einem festen Partialdruck von 4 Torr und mit Argon bei Partialdrucken von 10 bis 70 Torr verwendet. Abb. 23 enthält das resultierende Raten-Druck-Diagramm. Aus dem Geradenanstieg entnimmt

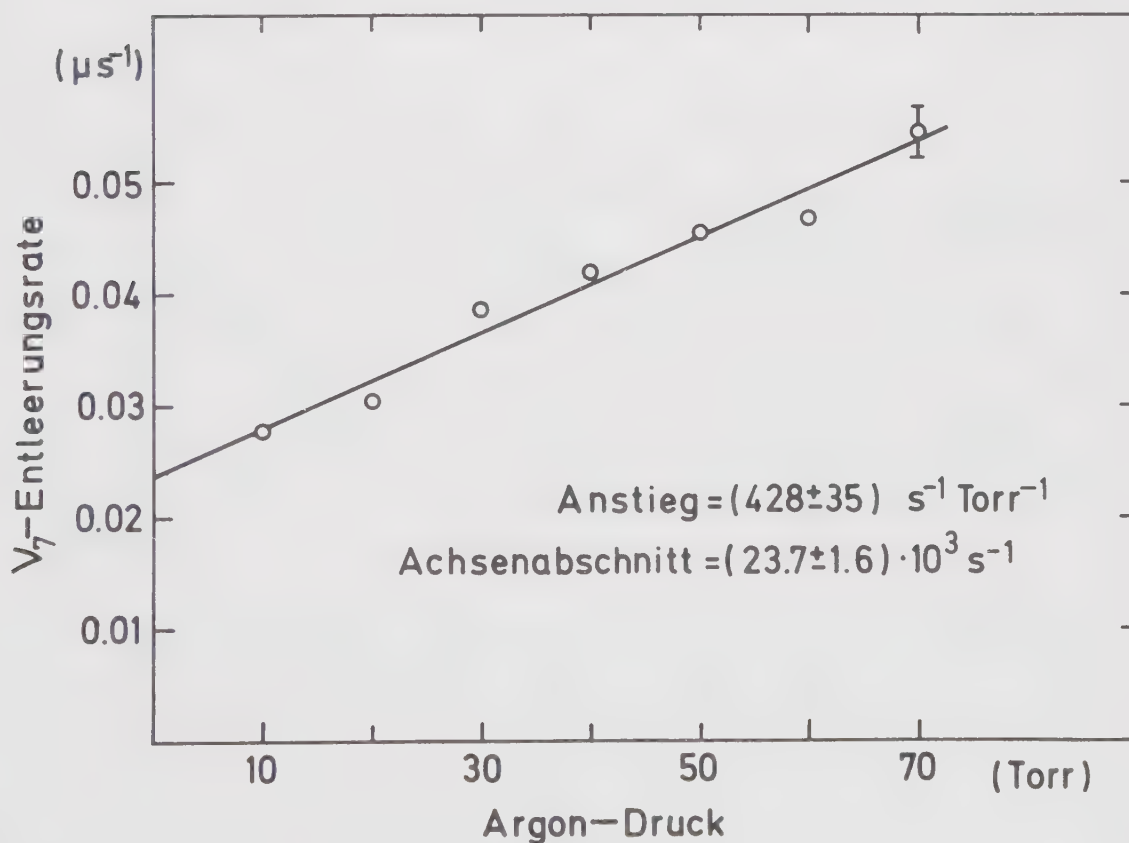


Abb. 23: Mittelwerte der v_7 -Entleerungsraten in Abhängigkeit des Argondruckes.

man einen Wert von $(428 \pm 35) \text{ s}^{-1} \text{ Torr}^{-1}$ für die V-T/R-Relaxationsrate.

Für die Übereinstimmung des Achsenabschnittes in Abb. 23 mit dem Geradenwert bei 4 Torr Äthylen in Abb. 22 gilt wieder das gleiche wie für die Messungen der v_7 -Besetzungsraten. In diesem Fall kommt jedoch noch ein zusätzlicher Grund für die nicht vollständige Übereinstimmung hinzu. Der Einfluss des Diffusionsbeitrages auf die V-T/R-Rate verschwindet bei Edelgasbeimischungen, weil sich durch das hinzugefügte Edelgas die Wärmekapazität des Gemisches erhöht.

In Tabelle 2 sind die Ergebnisse der V-T/R-Relaxationsmessungen zusammengefasst. Die Bezeichnungen haben dieselben Bedeutungen wie in Tabelle 1.

Stoß-partner	Stoß-frequenz ($\text{s}^{-1} \text{ Torr}^{-1}$)	v_7 -Entleerungs-rate ($\text{s}^{-1} \text{ Torr}^{-1}$)	Stoß-zahl	Fehler ($\text{s}^{-1} \text{ Torr}^{-1}$)
Ar	$10.4 \cdot 10^6$	428	24300	35
C ₂ H ₄	$12.1 \cdot 10^6$	6530	1850	190

Tabelle 2: v_7 -Entleerungsraten und Stosszahlen für Stösse mit Äthylen und Argon.

1c. Die Zeitkonstanten des Diffusionsbeitrages

Der Diffusionsbeitrag, der als dritte Komponente der v_7 -Fluoreszenz den Untergrund für den V-T/R-Zerfall abgibt, wurde an Äthylen im Druckbereich von 1 bis 8 Torr gemessen. Im Gegensatz zu den Relaxationsraten ist hier deren reziproker Wert, nämlich die Zeitkonstante, zum Gasdruck proportional. Die Auswertungen ergaben für den Proportionalitätsfaktor der Zeitkonstante einen Wert von (2.62 ± 0.26) ms/Torr.

2. ν_{12} -Fluoreszenz

2a. V-V-Besetzungsraten

Der Anstieg der ν_{12} -Fluoreszenz konnte zeitlich nicht aufgelöst werden. Mit der Kenntnis der Detektionszeitkonstanten ($1.08 \mu\text{s}$ bei Messungen mit 1 Torr) liess sich jedoch eine obere Grenze für die Zeitkonstante des Fluoreszenzanstiegs bestimmen. Der entsprechende Minimalwert für die ν_{12} -Besetzungsrate beträgt daher $926 \text{ ms}^{-1} \text{ Torr}^{-1}$. Dieser Relaxationsrate entspricht eine maximale Stosszahl von 13. Das bedeutet, dass die Besetzung der ν_{12} -Vibration sehr schnell stattfindet und im Mittel weniger als 13 Stösse benötigt.

2b. V-V-Entleerungsraten

Zur Bestimmung der Relaxationsrate des V-V-Zerfalls wurde die v_{12} -Fluoreszenz von Äthylen im Druckbereich von 1 bis 3 Torr gemessen. Die Ergebnisse sind in Abb. 24 aufgetragen. Die Messpunkte stellen Mittelwerte von korrigierten Raten dar. Der Geradenanstieg beträgt $(147 \pm 15) \text{ ms}^{-1} \text{ Torr}^{-1}$, das entspricht einer Zeitkonstanten von $(6.8 \pm 0.7) \mu\text{s}$ bei 1 Torr. Der eingezeichnete Fehlerbalken besteht aus dem mittleren Fehler der

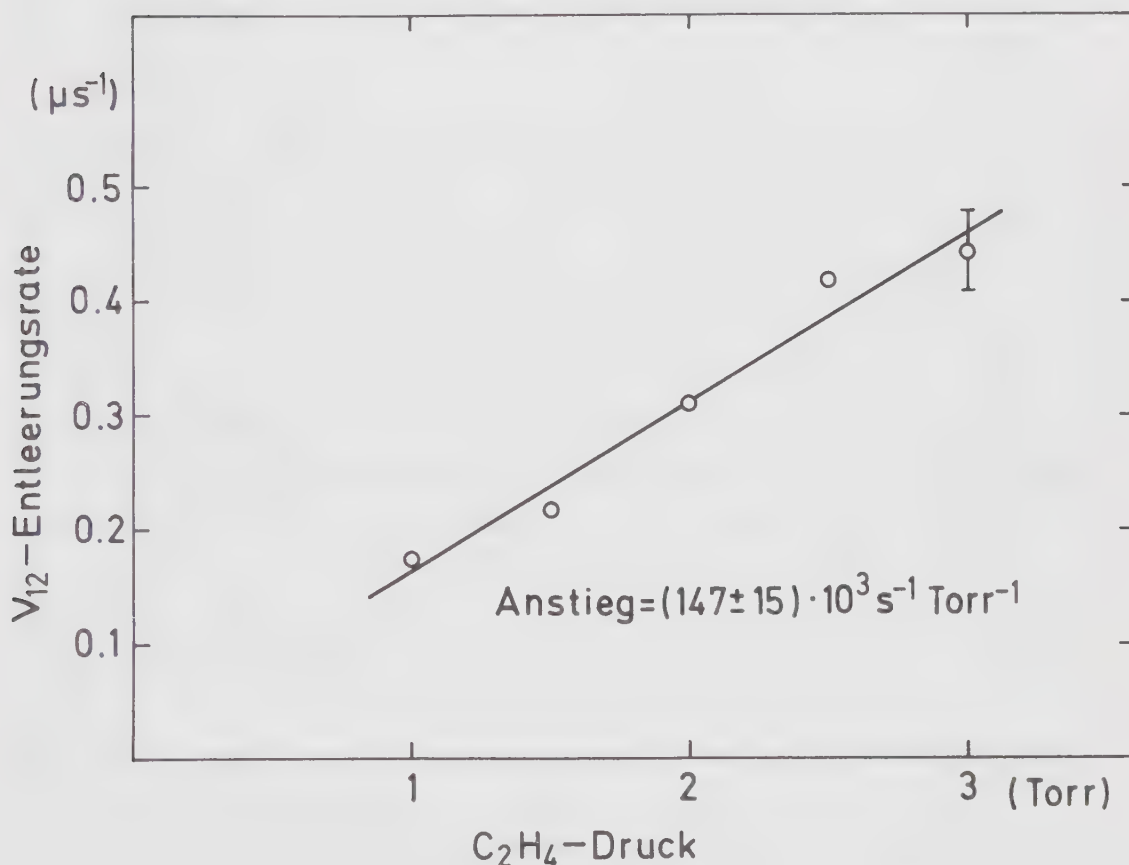


Abb. 24: Mittelwerte der v_{12} -Entleerungsraten in Abhängigkeit des Äthylendruckes, Achsenabschnitt der Geraden $(17 \pm 32) \text{ ms}^{-1}$.

Ratenmittelwerte und dem Unsicherheitsbeitrag der Zeitkorrektur.

Wie in den vorangehenden v_7 -Messungen wurde auch hier die Stosszahl des gemessenen Relaxationsprozesses ermittelt und zusammen mit der Rate in Tabelle 3 aufgeführt. Die schnelle Entleerung des v_{12} -Niveaus durch die V-V-Relaxation benötigt demgemäss 82 Stösse im Mittel.

Stoß-partner	v_{12} -Entleerungs-rate ($s^{-1}Torr^{-1}$)	Stoß-zahl	Fehler ($s^{-1}Torr^{-1}$)
C_2H_4	$147 \cdot 10^3$	82	$15 \cdot 10^3$

Tabelle 3: v_{12} -Entleerungsrate und Stosszahl für Äthylen-Äthylen-Stösse.

VIII. Diskussion der Äthylenrelaxation

Die Ergebnisse der vorliegenden Relaxationsmessungen erlauben es, eine Aussage über das Relaxationsverhalten von Äthylen zu machen. Zwar gibt es im Energiebereich der angeregten Schwingung eine zu grosse Anzahl von Kombinationsschwingungen, um einzelne Relaxationskanäle bestimmen zu können (vergl. das Termschema der Äthylenvibrationen in Abb. 4), jedoch lassen sich Energiebereiche von Vibrationsniveaus angeben, über welche die angeregten Moleküle in dafür typischen Zeiten relaxieren.

1. V-V-Relaxation

Die Energie der Laserpulse, die zur Anregung der ν_{11} -Schwingung bei 3000 cm^{-1} zur Verfügung stand, war sehr gering und betrug nur ca. $3\text{ }\mu\text{J}$. Mit Hilfe des Absorptionskoeffizienten liess sich die Zahl der angeregten Moleküle im bestrahlten Gasvolumen abschätzen. Bei den Messungen der ν_7 -Fluoreszenz waren es 0.1 %, bei der ν_{12} -Fluoreszenz etwa 5 %. Das bedeutet, dass Stösse zwischen zwei angeregten Molekülen selten sind und einen vernachlässigbaren Beitrag zu den Relaxationsraten liefern. Darum genügt es hier, nur solche Stösse zu betrachten, bei denen das eine Molekül vor dem Stoss nicht schwingungsangeregt ist.

Zwischen der mit dem Laser angeregten ν_{11} -Schwingung und den beobachteten ν_{12} - und ν_7 -Schwingungen besteht eine grosse Energiedifferenz (1545 cm^{-1} bzw. 2040 cm^{-1}), die durch die V-V-Relaxation in wenigen Stössen (<13 bzw. 45) überwunden wird. Das heisst, dass für die Stossanregung der Vibrationen nur einige wenige, schnelle Relaxationsprozesse in Frage kommen, die fast resonant sind und nur Bruchteile von kT ($= 203\text{ cm}^{-1}$ bei 293° K)

in Translations- oder Rotationsenergie umsetzen.

Für solche Relaxationsprozesse stehen viele Schwingungszustände zur Verfügung. Es gibt 7 Vibrationsniveaus, deren Energiedifferenz zu v_{11} geringer als 50 cm^{-1} ist. Im Energiebereich von $E(v_{11}) \pm kT$ befinden sich ca. 30 Niveaus; darin sind drei Grundschwingungen und Kombinationen von zwei oder drei Grundschwingungen enthalten. (Die Energien von Kombinationsschwingungen wurden durch Addition der Komponenten ohne Berücksichtigung der Anharmonizitäten bestimmt.) Diese vielen Niveaus tragen wahrscheinlich alle in grösserem oder kleinerem Masse zur Desaktivierung der v_{11} -Schwingung bei. Es erscheint unmöglich, in diesem Energiebereich besonders bevorzugte Relaxationskanäle anzugeben.

Mit Hilfe der gemessenen Raten kann jedoch auf das folgende Prinzip für die Vibrationsrelaxation in Äthylen geschlossen werden:

(a) : Im ersten Schritt werden fast resonante Kombinationsschwingungen angeregt, die danach in ihre Komponenten zerfallen, oder der Zwischenschritt wird ausgelassen, und die v_{11} -Energie wird auf beide Moleküle in energiemässig passende Schwingungen aufgeteilt. Die folgenden Relaxationsgleichungen sollen dies für Stösse zwischen einem angeregten Molekül A^* und einem Molekül A im Grundzustand verdeutlichen:



wobei ΔE und $\Delta E'$ Energiedifferenzen sind und $E(v_a) + E(v_b) \cong E(v_{11})$.

Anstelle der Kombinationen $v_a + v_b$ können auch dreifache

Kombinationen an diesem Aufteilungsprozess beteiligt sein; dann erhält im Prozessendzustand ein Molekül die Energie von zwei Vibrationsquanten. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, dass auch die fast resonanten Grundswingungen v_1 , v_5 und v_9 besetzt werden und anschliessend wie v_{11} zur Besetzung der tieferen Vibrationsniveaus beitragen. Alle beschriebenen Relaxationsprozesse können in kurzer Zeit eine grosse Energiedifferenz überbrücken und zu einer schnellen Aktivierung der Schwingungsniveaus unterhalb ca. 1600 cm^{-1} führen.

(b) : Im zweiten Schritt werden hauptsächlich die untersten Grundswingungen durch einfache Stossprozesse folgender Art besetzt:



Diese Prozesse vermindern solange die Besetzung der mittleren Vibrationsniveaus (um 1500 cm^{-1}), bis die Besetzung der unteren Niveaus so gross ist, dass sich zwischen allen Vibrationsniveaus ein Gleichgewicht einstellt. Das heisst, dass sich die Vibrationsfreiheitsgrade im thermischen Gleichgewicht befinden und dass sich ihnen eine Vibrationstemperatur zuordnen lässt, die über der Translations- und Rotationstemperatur liegt. Die Verteilungsfunktion der Schwingungsbesetzungen, die der Relaxationsschritt (a) hervorbringt, und die wahrscheinlich ein Maximum zwischen 1200 cm^{-1} und 1600 cm^{-1} besitzt, wird im Relaxationsschritt (b) in eine Boltzmann-ähnliche Verteilung umgewandelt, bei der die Besetzung des untersten Niveaus am grössten ist und nach oben abnimmt.

Die Equilibrierung der Schwingungsbesetzungen im Relaxationsschritt (b) nimmt mehr Zeit in Anspruch als die Aktivierung im Schritt (a), weil es keinen effizienten

Stossmechanismus zur Überbrückung grösserer Energieabstände gibt, und weil die Energiedifferenzen zwischen den unteren Grundschwingungen mit zwei Ausnahmen mehr als 100 cm^{-1} betragen.

(c) : Nachdem das Gleichgewicht zwischen den Vibrationsniveaus erreicht wurde, findet als letzter Relaxations-schritt die V-T/R-Relaxation statt. Während der eigentliche Relaxationsübergang in den Schwingungsgrundzustand wahrscheinlich nur vom untersten Niveau ausgeht, werden auch alle anderen Niveaus gemeinsam mit dem untersten entleert, weil der Equilibrierungsprozess (b) schneller als die V-T/R-Relaxation abläuft. Auf die V-T/R-Relaxation wird in einem späteren Abschnitt noch näher eingegangen.

Das mit den Schritten (a), (b) und (c) eingeführte Prinzip der Vibrationsrelaxation von Äthylen beruht auf den gemessenen Besetzungs- und Entleerungsraten der v_{12} - und der v_7 -Schwingung. In Abb. 25 wurde es im Termschema der Vibrationszustände durch die dicken Pfeile dargestellt. Der dünne, nach oben zeigende Pfeil steht für die Laseranregung der v_{11} -Schwingung und die wellenförmigen für die gemessenen Fluoreszenzübergänge der v_{12} - und der v_7 -Schwingung.

Die Besetzung des v_{12} -Niveaus, die in weniger als 13 Stössen geschieht, kommt durch Prozesse der Gruppe (a) zustande. Stosszahlen unter 15 stellen daher ein charakteristisches Mass für solche quasiresonanten Stossprozesse dar, welche die Vibrationsenergie des angeregten Moleküls auf beide Stosspartner aufteilen.

Die Entleerung des v_{12} -Niveaus verläuft im Mittel in 82 Stössen; sie benötigt eine wesentlich längere Zeit als die Besetzung. Die v_{12} -Entleerung wird deshalb in die Relaxationsprozesse (b) eingereiht. Die Überbesetzung

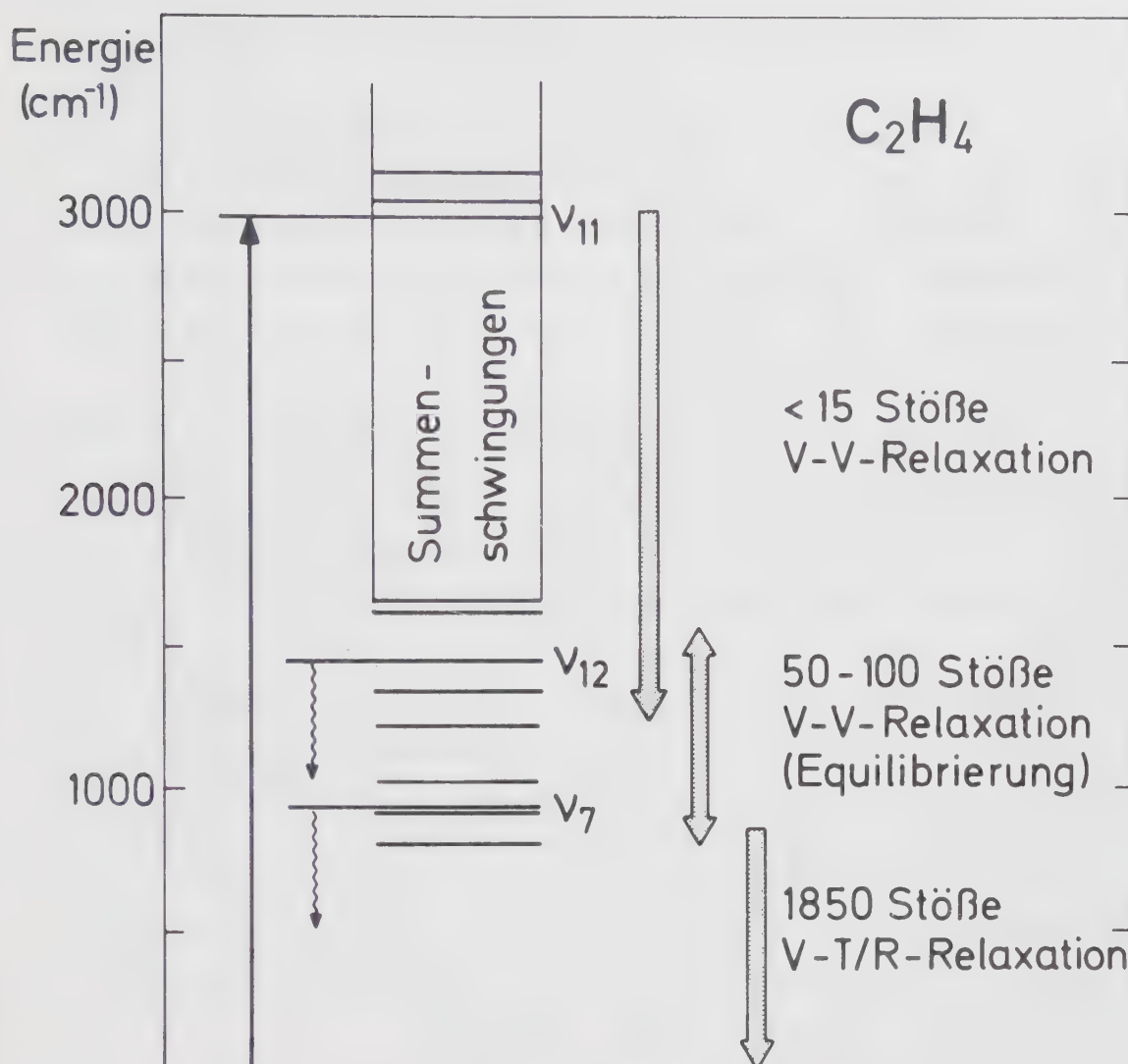


Abb. 25: Relaxationsverhalten von Äthylen bei einer Laseranregung der v_{11} -Schwingung.

des v_{12} -Niveaus wird durch stufenweises Entleeren in die unteren Niveaus abgebaut. Um das unterste Niveau zu erreichen, sind mehrere Einzelübergänge mit Energiedifferenzen von 100 cm^{-1} bis 200 cm^{-1} notwendig.

Während die Energie der v_{12} -Vibration ungefähr die Hälfte der v_{11} -Energie beträgt, liegt das v_7 -Niveau erheblich tiefer als das v_{12} -Niveau, das direkt durch die Relaxationsprozesse des Schrittes (a) besetzt wird. Zwei Sachverhalte weisen darauf hin, dass die Aktivierung der v_7 -Schwingung vornehmlich im Relaxationsschritt (b) stattfindet. Erstens ist die Stosszahl bedeutend grösser als jene für die v_{12} -Aktivierung und zweitens besitzt die v_7 -Fluoreszenz keine Zerfallskomponente, die man der V-V-Relaxation zuschreiben könnte. Eine solche müsste bei der Equilibrierung der Überbesetzung auftreten, die analog zur v_{12} -Besetzung durch (a)-Prozesse entstanden wäre. Deshalb wird das v_7 -Niveau zur Hauptsache durch Equilibrierungsprozesse besetzt und weniger durch direkte, vom v_{11} -Niveau ausgehende Relaxationsübergänge.

Die Stosszahl der v_7 -Aktivierung beträgt 45, jene der v_{12} -Desaktivierung 82. Mit diesen beiden Werten lässt sich für die Equilibrierung in den untern Vibrationsniveaus ein zeitlicher Rahmen von Stosszahlen zwischen 50 und 100 angeben. Der zeitliche Unterschied zwischen der v_{12} -Entleerung und der v_7 -Besetzung lässt sich dadurch erklären, dass es schnellere Relaxationskanäle geben kann, die nicht über das v_{12} -Niveau verlaufen.

Eine Ursache für diese ungleichen Raten kann auch darin bestehen, dass die Relaxationswahrscheinlichkeiten nicht nur von der Energiedifferenz zweier Vibrationen abhängen, sondern auch von der Form (z.B. Streck-, Biege-, Torsionsschwingung) und der Symmetrie der beteiligten Vibrationen. In der SSH-Theorie (vergl. Seite 6) werden diese Eigenschaften durch die Geometriefaktoren und die 'Breathing Sphere'-Parameter berücksichtigt.

In einem Infrarot-Doppelresonanzexperiment mit Äthylen /22/ wurde u.a. die durch die V-V-Relaxation bedingte Entleerung des v_7 -Niveaus gemessen. Die für diesen Prozess

resultierende Stosszahl betrug 35. Dieser Wert unterscheidet sich nur um wenig von der hier gemessenen Stosszahl für die v_7 -Besetzung. Dadurch wird das weiter oben aufgestellte Relaxationsprinzip für Äthylen bestätigt. Ein wesentlich schnellerer (Stosszahl kleiner als 10) Relaxationsübergang zum resonanten v_8 -Niveau wäre im zitierten Experiment wegen der begrenzten zeitlichen Auflösung des Detektionssystems nicht festgestellt worden.

Die v_7 -Besetzungsraten für die Stösse mit Edelgasatomen sind um eine Grössenordnung kleiner als für Stösse mit Äthylenmolekülen. Das ist auch zu erwarten; denn die schnellen Relaxationsprozesse der Gruppe (a) sind bei Edelgasen nicht möglich. Weil die Edelgasatome keine Vibrationsfreiheitsgrade besitzen, muss die Energie der optisch angeregten v_{11} -Vibration in vielen Relaxationsschritten mit $\Delta E \cong kT$ in Translationsenergie umgesetzt werden. Die Stosszahlen der Tabelle 1 (He 1145, Ne 570, ...) zeigen auch, dass die Wahrscheinlichkeit der V-V-Relaxation mit der Masse der Edelgasatome zunimmt.

2. V-T/R-Relaxation und Wärmediffusion

Der Relaxationsübergang in den Vibrationsgrundzustand erfolgt durch das unterste Niveau, das v_{10} -Niveau (826 cm^{-1}). Diese Aussage beruht auf Berechnungen von Relaxationswahrscheinlichkeiten, die mit Hilfe der SSH-Theorie ausgeführt wurden /32/. Die benachbarten Niveaus sind an das v_{10} -Niveau durch die V-V-Equilibration gekoppelt und entleeren sich mit derselben Rate.

Wenn nach dem Ablauf der Vibrationsrelaxation das Gleichgewicht zwischen allen Freiheitsgraden erreicht ist, stellt sich jedoch im bestrahlten Gasvolumen eine Temperaturerhöhung ein, deren Ursache die relaxierte Vibrationsenergie ist. Durch die Wärmeleitung und die Teilchendiffusion wird die Temperaturerhöhung auf das gesamte Gasvolumen der Fluoreszenzzelle verteilt und durch die Zellenwände, die man als Wärmebad konstanter Temperatur ansehen kann, vollständig abgebaut.

In /33/ wurde der Einfluss dieses Diffusionseffektes auf die Vibrationsrelaxation untersucht. Die Lösung eines Differentialgleichungssystems ergab, dass die Entleerung des relaxierenden Vibrationsniveaus durch zwei exponentielle Zerfälle approximiert werden kann. Der erste stellt den V-T/R-Zerfall dar, der zweite den Diffusionsbeitrag. Die Rate des ersten Zerfalls besteht nach diesen Rechnungen jedoch nicht nur aus der V-T/R-Rate sondern auch aus einem Anteil, der durch die Kopplung der V-T/R-Relaxation mit der Temperaturerhöhung verursacht wird. Dieser Anteil ist zur V-T/R-Rate von reinem Äthylen proportional und verschwindet, wenn durch Hinzufügen von Edelgasen die Wärmekapazität erhöht wird. Die experimentellen Bedingungen der Äthylenmessungen in /20/ erlaubten es, für diesen Ratenbeitrag einen Wert von 7 % der V-T/R-Rate zu berechnen.

Die Rate des zweiten exponentiellen Zerfalles, der sich bei grösseren Zeiten bemerkbar macht und auf die Wärmediffusion zurückzuführen ist, hängt von der Diffusionskonstante und von der Temperaturleitzahl ab, die indirekt proportional zum Gasdruck sind. Deshalb wird die Zeitkonstante des Diffusionsbeitrages zum Druck proportional.

Das Amplitudenverhältnis der beiden Zerfälle wäre in einem Molekül mit einfacher Vibrationsstruktur durch das Verhältnis der Vibrations- zur gesamten Wärmekapazität gegeben /34/. Dieses Verhältnis der Wärmekapazitäten beträgt in Äthylen 27 %, doch das gemessene Amplitudenverhältnis von 15 - 20 % erreicht diesen Wert nicht. Die Abweichung ist auf die komplizierte Vibrationsstruktur von Äthylen zurückzuführen, für die diese Formel nur näherungsweise erfüllt ist.

3. Schlussfolgerung

Um die Kenntnisse der V-V-Relaxation im Energiebereich bis 3000 cm^{-1} zu vervollständigen, müssten noch ein Vibrationsniveau bei 2000 cm^{-1} untersucht und Stosszahlen von einem der resonanten Aufteilungsprozesse direkt gemessen werden, die im ersten Abschnitt dieses Kapitels zur Erklärung der v_{12} -Aktivierung benutzt wurden. Es wurde versucht, die Fluoreszenz der (v_7+v_8) -Kombinationsschwingung (1890 cm^{-1}) zu messen. Leider waren die gemessenen Signale zu klein für eine Auswertung. Vermutlich lag das an der geringen Fluoreszenzintensität dieser Vibration und am schnellen Verlauf der Besetzung und Entleerung dieses Niveaus. Für die Klärung der zweiten Frage würde sich ein Laserfluoreszenzexperiment eignen, bei dem das (v_7+v_8) -Niveau mit dem Laser angeregt und die Fluoreszenz des v_7 -Niveaus gemessen wird.

Der jetzige Kenntnisstand reicht jedoch schon aus, um die im ersten Kapitel gestellten Fragen zu beantworten. Die Messungen haben gezeigt, dass die Laserenergie, die bei 3000 cm^{-1} in eine Molekylvibration von Äthylen gesteckt wurde, in wenigen Stößen in die unteren Niveaus relaxiert und sich auf alle Vibrationen gemäss dem thermischen Gleichgewicht verteilt. Deshalb steht nach kurzer Zeit die Laserenergie nur noch als Vibrationsanregung bei 900 cm^{-1} für eine eventuelle Untersuchung von laserinduzierten, chemischen Reaktionen mit Äthylen zur Verfügung.

X. Literaturverzeichnis

- / 1/ Transfer and Storage of Energy by Molecules,
 Vol. 2: Vibrational Energy,
 herausgeg. von G.M. Burnett, A.M. North
 Wiley & Sons London 1969

- / 2/ Topics in Applied Physics, Vol. 2: Laser Spectros-
 copy of Atoms and Molecules,
 herausgeg. von H. Walther
 Springer Verlag Berlin 1976, S. 51

- / 3/ H.R. Bachmann, H. Nöth, R. Rinck, K.L. Kompa
 Chem. Phys. Letters 29, 627 (1974)

- / 4/ S.W. Mayer, M.A. Kwok, R.W.F. Gross, D.J. Spencer
 Appl. Phys. Lett. 17, 516 (1970)

- / 5/ B.L. Earl, P.C. Isolani, A.M. Ronn
 Chem. Phys. Lett. 39, 95 (1976)

- / 6/ E. Weitz, G.W. Flynn
 J. Chem. Phys. 58, 2781 (1973)

- / 7/ R.N. Schwartz, Z.I. Slawsky, K.F. Herzfeld
 J. Chem. Phys. 20, 1591 (1952)
 R.N. Schwartz, K.F. Herzfeld
 J. Chem. Phys. 22, 767 (1954)
 F.L. Tanczos
 J. Chem. Phys. 25, 439 (1956)

- / 8/ J.D. Lambert
 Vibrational and Rotational Relaxation in Gases
 Oxford University Press 1977

- / 9/ J.C. Gravitt, C.N. Whetstone, R.T. Lagemann
 J. Chem. Phys. 44, 70 (1966)

- /10/ I.R. Hurle
J. Chem. Phys. 41, 3911 (1964)
- /11/ J.H. Kiefer, R.W. Lutz
J. Chem. Phys. 44, 658 (1966)
- /12/ J.T. Yardley, C.B. Moore
J. Chem. Phys. 45, 1066 (1966) und 49, 1111 (1968)
- /13/ L.O. Hocker, M.A. Kovacs, C.K. Rhodes, G.W. Flynn
und A. Javan
Phys. Rev. Lett. 17, 233 (1966)
- /14/ J.T. Yardley
J. Chem. Phys. 49, 2816 (1968)
- /15/ F.R. Grabiner, G.W. Flynn
J. Chem. Phys. 59, 2330 (1973)
- /16/ J.I. Steinfeld, I. Burak, D.G. Sutton, A.V. Nowak
J. Chem. Phys. 52, 5421 (1970)
- /17/ J.M. Preses, G.W. Flynn
J. Chem. Phys. 66, 3112 (1976)
- /18/ S.R. Leone, C.B. Moore
Chem. Phys. Lett. 19, 340 (1973)
- /19/ J.C.F. Wang, G.S. Springer
J. Chem. Phys. 59, 6556 (1973)
- /20/ R.L. Yuan, G.W. Flynn
J. Chem. Phys. 57, 1316 (1972)
- /21/ R.L. Yuan, G.W. Flynn
J. Chem. Phys. 58, 649 (1973)
- /22/ R.L. Yuan, J.M. Preses, G.W. Flynn
J. Chem. Phys. 59, 6128 (1973)

- /23/ T. Shimanouchi
Tables of Molecular Vibrational Frequencies,
Consolidated Volume 1
National Bureau of Standards, U.S. Departement of
Commerce, Washington D.C. 1972
- /24/ G. Herzberg
Molecular Spectra and Molecular Structure, Vol. 2:
Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules
Van Nostrand Reinhold Co. New York 1945
- /25/ P. Holmes, G.R. Jones, N. Pusat
Trans. Faraday Soc. 60, 1220 (1964)
- /26/ R.L. Byer, R.L. Herbst
Parametric Oscillation and Mixing, S. 116
in: Topics in Applied Physics, Vol. 16: Nonlinear
Infrared Generation,
herausgeg. von Y.-R. Shen
Springer Verlag Berlin 1977
- /27/ F. Zernike, J.E. Midwinter
Applied Nonlinear Optics
John Wiley & Sons New York 1973, S. 153
- /28/ R.D. Hudson
Infrared System Engineering
John Wiley & Sons New York 1969, S. 212
- /29/ M.F. Kimmitt
Far-Infrared Techniques
Pion London 1970, S. 90
- /30/ P.R. Bevington
Data Reduction and Error Analysis for the
Physical Sciences
McGraw Hill New York 1969, S. 204

- /31/ J.G. Holbrook
Laplace Transformation
Uni-Texte, Vieweg 1973
- /32/ J.L. Stretton
Trans. Faraday Soc. 61, 1053 (1965)
- /33/ R.D. Bates, J.T. Knudtson, G.W. Flynn
J. Chem. Phys. 57, 4174 (1972)
- /34/ P.F. Zittel, C.B. Moore
J. Chem. Phys. 58, 2004 (1973)

Herrn Professor Dr. H. Walther danke ich für die
Anregung und Förderung dieser Arbeit.

Gleichfalls danke ich den Herren Dr. J. Häger und
Dr. W. Krieger für die vorzügliche Zusammenarbeit,
die vielen anregenden Diskussionen und die tatkräftige
Unterstützung bei den Experimenten.

Herrn C. Geisreiter und Herrn G. Baiker danke ich
für ihre wertvolle technische Hilfe beim Aufbau der
Experimente.

Lebenslauf

Name	Thomas Rüegg
Geburtsdatum	12. Aug. 1950
Geburtsort	Basel / Schweiz
Staatsangehörigkeit	schweizerisch
Familienstand	verheiratet seit 20. 3. 1976
Ehefrau	Magdalena Rüegg, geb. Gordon
Eltern	Alfons Rüegg Dora Rüegg, geb. Wäger

Ausbildungsweg

1957 - 1962	Besuch der Primarschule
1963 - 1970	Gymnasium Friedberg in Gossau SG
26.6.1970	Matura (altsprachliche Richtung)
1971 - 1975	Studium der Physik an der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich
5.11.1971	1. Vordiplomprüfung
13.11.1972	2. Vordiplomprüfung
17.11.1975	Schlussdiplomprüfung

